ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



41. BAND HEFT 5 NOVEMBER 1938

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

A. Kruis und *R. Kaischew*, Untersuchung der Umwandlungen der kondensierten Halogenwasserstoffe mit dem Polarisationsmikroskop. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 38.)

H. Reinhold und *Helmut Bräuninger*, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 10. 38.)

K. Sommermeyer, Die Anregung von Phosphoren durch Stoß 2. Art. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 10. 38.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Über innere Reibung und innere Schmierung[1].

Von

H. Harms, H. Rößler und K. L. Wolf.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle.)

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 8. 38.)

Es wird im Hinblick auf die Frage, wie man bei bestimmten Forderungen an sonstige Eigenschaften Flüssigkeiten bestimmter Zähigkeit herstellen könne, eine Molekulartheorie der inneren Reibung in Flüssigkeiten gegeben, die in Anwendung auf die Ergebnisse einer größeren Meßreihe erprobt wird. Der Zusammenhang zwischen der beim Mischen auftretenden Änderung der inneren Reibung („inneren Schmierung") und den zwischenmolekularen Kräften wird aufgezeigt.

Erster Teil.

I. Fragestellung.

Die mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten sind ein alter Gegenstand experimenteller Untersuchungen. Versuche, welche die empirisch bekannten mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit dem Bau der die Flüssigkeiten zusammensetzenden Moleküle in Verbindung bringen wollten — eine Art des Vorgehens, die bei Gasen erfolgreich war —, führten indes zu keinem befriedigenden Ergebnis. Wir sehen den Grund dafür heute darin, daß die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Gestalt der freien (Gas-)Moleküle und den Eigenschaften der Flüssigkeiten erst dann zu stellen ist, wenn wir über hinreichende Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen dem Ordnungszustand der Moleküle in der Flüssigkeit und den Eigenschaften der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle verfügen. Der Aufklärung dieses Ordnungszustandes, der seinerseits eine Funktion nicht nur der Gestalt, sondern auch der (Rest-)Valenzbetätigung der einzelnen Moleküle der die Flüssigkeit aufbauenden Stoffe ist, wurden aber erst in neuerer Zeit gründlichere Untersuchungen gewidmet, die, soweit sie jeweils nur mit einer experimentellen Methode an diesen Gegenstand herangingen, fast immer nur Einzelergebnisse

[1]) Über den gleichen Gegenstand wurde ein kurzer Bericht bereits im April dieses Jahres vor einem Fachausschuß des VDI gegeben.

brachten. In den letzten Jahren haben wir nun in einer größeren Untersuchungsreihe unseres Laboratoriums unter Zuhilfenahme der verschiedensten experimentellen Methoden für einige Flüssigkeitsgruppen den Ordnungszustand der Moleküle weitgehend aufklären können. Wir ließen uns dabei von der Erkenntnis leiten, daß der jeweilige Ordnungszustand der Moleküle in einer Flüssigkeit als Ergebnis des der ordnungslosen Wärmebewegung der Moleküle überlagerten Wirkens der von gestalthaften und ordnungsbestimmenden Teilchen molekularer Größe ausgehenden ordnungserhaltenden Restvalenzkräfte anzusehen sei. Experimentelle Methoden, welche sich als geeignet erwiesen, alle diese Einflüsse zu erfassen und aufzudecken, fanden wir in der Messung der Orientierungspolarisation, der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung[1]), also in dielektrischen, energetischen und volumetrischen Bestimmungen, die ergänzt werden konnten durch Messungen der dielektrischen Verluste, der Ausdehnungskoeffizienten[2]), der Molekulargewichte und der Gasdrucke[3]).

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Untersuchungen, wollen wir im folgenden die Frage nach einer Molekulartheorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen auf neuer Grundlage aufgreifen als erste Anwendung der genannten Untersuchungen auf ein spezielles Problem.

Die Frage einer Molekulartheorie der inneren Reibung von Flüssigkeiten hat grundsätzliches Interesse für die allgemeine Physik und theoretische Chemie; sie führt aber darüber hinaus — und das rechtfertigt die bevorzugte Behandlung dieses Gegenstandes — unmittelbar zu einer der wichtigsten technischen Fragen, nämlich zur Frage der technischen Schmierung. Die mit der Schmierung zusammenhängenden Fragen sind überaus mannigfaltig, da die technische Schmierung nicht nur ein Gegenstand des flüssigen Zustandes ist, sondern Grenzflächenerscheinungen zwischen festen und festen sowie zwischen flüssigen und festen Körpern einschließt

[1]) Siehe hierzu K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237, sowie die Würzburger bzw. Kieler Dissertationen von H. Harms (1937), H. Frahm (1938), Chr. Hennings (1935), H. Pahlke (1936); siehe ferner O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Band 6 I B. Leipzig 1935. [2]) Über die Messung der Ausdehnungskoeffizienten und der dielektrischen Verluste siehe die Hallischen Dissertationen von H. Behrens und E. Nordt (1938). [3]) Siehe E. Steurer und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101 und die Dissertation von E. Steurer, Würzburg 1938.

und da demzufolge an ein „gutes" Schmiermittel von der Praxis her oft die Forderung der Vereinigung zunächst scheinbar widersprechendster Eigenschaften gestellt werden muß.

Die Schmierung ist Verminderung der durch Reibung bedingten (Material- und) Energieverluste. Wir unterscheiden drei Arten der Reibung: Trockenreibung, Grenzreibung und innere Reibung. Herabsetzung jeder dieser (meist gleichzeitig wirksamen) Reibungsarten bedeutet Schmierung.

Die Trockenreibung (der „Verschleiß") — verursacht durch Verzahnung des „rauhen" Lager- und Wellenoberflächenmaterials ineinander, allgemein durch Verzahnung des Materials von aneinander vorbeigleitenden Flächen und durch nachfolgendes „Brechen" des verzahnten Materials unter der Wucht der sich gegeneinander bewegenden Teile — bedingt, solange nicht geschmiert wird, bei weitem den größten Energieverbrauch. Die Herabsetzung der Trockenreibung wird vornehmlich erreicht durch „Schmieren", d. h. durch Einbringen einer geeigneten Flüssigkeit in das „Lagerspiel". Ein völliges Umgehen der Trockenreibung ist jedoch auch unter Anwendung des bestmöglichen Schmiermittels aus verschiedenen Gründen (insbesondere beim Anlaufen einer Maschine)[1]) nicht möglich. Die Größe des (bei guter Schmierung) verbleibenden Restes an Trockenreibung bleibt im wesentlichen bestimmt durch die Oberflächenbeschaffenheit des aufeinander gleitenden oder rollenden Materials. Nach Herabsetzung der Trockenreibung auf ein Mindestmaß bleibt dann die Aufgabe, die Reibung zwischen dem festen (Lager- oder Wellen-)Material und der Schmiermittelflüssigkeit, d. h. die Grenzreibung und die Reibung innerhalb der Schmiermittelflüssigkeit, d. h. deren innere Reibung, herabzusetzen.

Auf dem Gebiete der Herabsetzung der Grenzflächenreibung, das wir als das Gebiet der Grenzschmierung bezeichnen, konnten in jüngster Zeit erhebliche Fortschritte erzielt werden. Hier sind bereits in aller Deutlichkeit die Erfolge molekulartheoretischer Vorstellungen für die Behandlung praktischer Fragen sichtbar geworden.

[1]) Die in einem Lager an- bzw. auslaufende Welle führt neben der rotierenden Bewegung ungleichmäßig pendelnde Bewegungen um das „Lagermittel" aus, welche Anlaß geben zu lokalen starken Druckerhöhungen in der Schmiermittelflüssigkeit, die bisweilen mit solcher Wucht erfolgen, daß die Schmierschicht von der Welle durchschlagen wird. Näheres siehe Falz, Grundzüge der Schmiertechnik oder Kolloid-Z. **61** (1932) 199.

Wir wissen heute auf Grund der Ergebnisse von Messungen[1]), die auf selektive Adsorption[2]) schließen lassen, und von elektrischen[3]) und röntgenographischen[4]) Untersuchungen, daß die Gesamtreibung unter sonst gleichen Bedingungen abnimmt, wenn sich am beiderseitigen Lagermaterial festhaftende (adsorbierte) Grenzschichten befinden. Die auf den Germprozeß[5]) aufbauenden Verfahren zur Verbesserung der Schmieröle und deren wissenschaftliche Untersuchung haben bestätigt, daß die Haftfestigkeit des Schmiermittels am Lagermaterial bedingt ist durch die Wechselwirkung der von den Schmiermittelmolekülen und dem Lagermaterial ausgehenden Kräfte — Restvalenzkräfte — und weiter abhängt von den verschiedenen Möglichkeiten der Packung der Schmiermittelmoleküle in den Grenzschichten. So bestehen heute über die Struktur der Grenzschichten und damit über den Ordnungszustand der Moleküle in den Grenzschichten wenigstens in einigen Fällen ganz bestimmte Vorstellungen[6]). Eine gute Haftfestigkeit der Grenzschichten am Lager-

1) Die unmittelbare Messung der Adsorptionswärme stößt deshalb heute noch auf große Schwierigkeiten, weil für unsere Problemstellung die Adsorption an wohldefinierten, nach Möglichkeit an optisch glatten Flächen zu messen wäre und nicht, wie das in der bisherigen Meßtechnik zur Erreichung meßbarer Adsorptionswärmen notwendig war, an (Metall-)Pulvern. Wir sind im Begriff, mit einer bereits beschriebenen Apparatur (siehe K. L. Wolf und H. Frahm, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 411) zu versuchen, definiertere Adsorptionswärmen zu bestimmen.

2) Siehe hierzu u. a.: J. J. Trillat, A. W. Burwell und J. A. Camelford, M. E. Nottage, The Institution of mechanical Engineers, General-Discussionen on Lubrication and Lubricants. Bd. IV, S. 196, 65, 165. London, Oktober 1937.

3) Siehe hierzu P. Schering und R. Vieweg, Z. angew. Ch. **39** (1926) 1119; Evans, Petr. W. **1926**; V. Vieweg, Kolloid-Z. **61** (1932) 199.

4) A. Müller und G. Shearer, J. chem. Soc. London **1923**, 3156. J. J. Trillat, Ann. Chim. Physique **1926**. K. H. Meyer, Z. angew. Ch. **1938**, 935. Finck und Zahoorbuz, The Institution of mechanical Engineer, General-Discussionen on Lubrication and Lubricants. Bd. IV, S. 100. London, Oktober 1937.

5) Im Germprozeß fügt man Mineralölen, die fast nur aus unpolaren Verbindungen bestehen, polare, sehr adsorptionsfähige Bestandteile (z. B. freie Fettsäuren) zur Verbesserung der Schmiereigenschaften hinzu.

6) Bei den fetten Ölen mit polaren Glycerinestergruppen, bei den Paraffinschmierölen, deren Schmiereigenschaften durch Zusatz kleiner Mengen freier Fettsäure verbessert ist, in Ölgemischen mit polaren und unpolaren Bestandteilen haftet jeweils die polare Gruppe (z. B. des Glycerinesters oder der Fettsäure) fest am Metall, während die unpolaren langen Ketten infolge der Dispersionskräfte untereinander (meist senkrecht zur Metalloberfläche) ausgerichtet sind. Die Herabsetzung der als Grenzreibung gemessenen Reibung kommt dadurch zustande, daß die Reibung zwischen Metall und Flüssigkeit ersetzt wird durch die Reibung

material hat zur Folge, daß die Trockenreibung im Rahmen des Möglichen verhindert wird. Ist die Bindung der an das Lagermaterial angrenzenden Schmiermittelschichten so groß — und das ist das Ziel auf dem Gebiete der Grenzschmierung —, daß praktisch keine Reibung zwischen dem Lagermaterial und dem angrenzenden Schmiermittel mehr stattfindet, und sind die zwischenmolekularen Kraftwirkungen, die vom Lagermaterial in das Schmiermittel reichen, für weiter innen gelegene Schmiermittelschichten so klein, daß ein wesentlicher Einfluß auf die Bewegung dieser Schichten von da her nicht mehr ausgeübt wird, so sind für die praktische Schmierung die günstigsten Bedingungen erfüllt; es sind dies die Bedingungen der „*Vollschmierung*“[1]), bei der die gesamte Reibung lediglich noch durch die Reibung der Schmierflüssigkeit in sich bedingt ist. In diesem Fall ist die Frage der Gesamtschmierung nur noch eine Frage der *inneren* Reibung der Flüssigkeit, deren Herabsetzung wir — in Analogie zur Grenzschmierung — als *innere Schmierung* bezeichnen wollen.

Die Frage nach der inneren Schmierung ist also nichts anderes als die Frage, in welcher Weise die Größe der inneren Reibung durch Art und Anordnung der Moleküle in Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen bestimmt sei. Ist diese Frage, die wir im folgenden auf der Grundlage einer ausgedehnten Meßreihe in Angriff nehmen wollen, erst einmal einigermaßen geklärt, so werden von daher Wege aufzuzeigen sein, wie — etwa durch Mischen zweier Flüssigkeiten — eine Flüssigkeit von ganz bestimmter innerer Reibung hergestellt werden könne. Nicht also die Frage, wie die Schmierung vom Wert

der Kohlenwasserstoffreste der polaren Bestandteile mit unpolaren Teilen des Schmiermittels, d. h. die Oberfläche des Metalls mit großem Reibungskoeffizienten ersetzt wird durch eine Gleitschicht von Methylgruppen mit sehr geringen Reibungskoeffizienten. (Siehe G. Briegleb, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. S. 227 f.) Nach Bragg (Nature **1925**, 266) gleicht der Aufbau einer Schmiermittelschicht einem Paket von Spielkarten, welches als Ganzes genommen Deformationen gegenüber sehr widerstandsfähig, deren einzelne Schichten aber äußerst beweglich sind und übereinandergleiten können. Daß auch bei unpolaren Schmierölen eine Ausrichtung in den Grenzschichten erfolgt, konnte ebenfalls gezeigt werden. Sie erfolgt hier um so leichter, je größer die Anisotropie der Polarisierbarkeit ist, und erfolgt derart, daß die Achsen größter Polarisierbarkeit sich vorwiegend senkrecht zur Metalloberfläche einstellen (Kyropoulus, Metallwirtsch. **12** (1932) 62; World Petrol Congress Nr. 112, 1933, Londoner Schmiermitteltagung 1937; Disc.-Bd. IV 5, 138).

[1]) Die Vollschmierung spielt in der Praxis bei schnellaufenden Motoren die größte Rolle.

des Koeffizienten η der inneren Reibung der Schmierflüssigkeit abhänge — diese Frage geht den Physiker und Techniker eher an als uns —, sondern die dieser Frage vorangehende Aufgabe, wie man bei gegebenen anderweitigen Anforderungen eine Flüssigkeit ganz bestimmter Viscosität herstellen könne, ist es, welcher die folgenden Untersuchungen dienen können.

II. Molare Viscosität.

Die auf dem Transport von Masse, Energie und Impuls beruhenden Erscheinungen der Diffusion, der Wärmeleitfähigkeit und der inneren Reibung haben bei den Gasen, indem man von den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie und des idealen Gases ausging, eine einheitliche und im wesentlichen befriedigende Beschreibung und Aufklärung erfahren. Die innere Reibung, die besonders eingehend bei der laminaren Strömung untersucht wurde, stellt sich in dieser Betrachtungsweise dar als ein durch die freien, in Wärmebewegung befindlichen Moleküle besorgter Transport von Impuls, derart, daß Moleküle ihre „Schicht" verlassen und während des Zurücklegens einer oder mehrerer „mittlerer freier Weglängen" ihren zu hohen oder zu niedrigen Impuls an den nächsten Schichten ausgleichen, wobei sie auf diese „Schichten", je nachdem ob sie aus einer „Schicht" größerer oder kleinerer Strömungsgeschwindigkeit kommen, beschleunigend oder hemmend wirken. Die quantitative Durchrechnung dieser Vorstellung ergibt die bekannte Beziehung[1])

$$\eta = \frac{m \cdot \bar{v}}{3\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2} = \frac{N m \bar{v} \bar{l}}{3}, \tag{1}$$

nach welcher der Transport des Impulses und damit die innere Reibung in einem Gas, da die Änderung von N durch die umgekehrte von l gerade kompensiert wird, vom Druck (Konzentration, Dichte) des Gases unabhängig sein und mit $\sqrt{T}$ zunehmen soll. Die in dieser Gleichung zusammengefaßten Forderungen der Theorie konnten für wirkliche Gase in weiten Bereichen experimentell bestätigt werden; Abweichungen, die bei extremen Bedingungen (tiefen Temperaturen, hohen Drucken) auftraten, konnten durch zusätzliche Annahmen[2]) einigermaßen befriedigend erfaßt werden.

---

[1]) Siehe z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2. Berlin 1929. S. 420. Es bedeuten: m = Molekülmasse, $\bar{v}$ = mittlere Molekülgeschwindigkeit und d = Moleküldurchmesser, N die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter und l die mittlere freie Weglänge. [2]) Siehe etwa W. Sutherland, Philos. Mag. (V) **36** (1893) 507; G. Jäger, S.-B. Akad. Wiss. Wien **108** (1899) 447.

Versuche, die innere Reibung der Flüssigkeiten in einer für alle Flüssigkeiten gültigen Darstellung auf ähnlicher Grundlage zu behandeln wie die innere Reibung der Gase (d. h. Versuche, welche trotz andersartiger Temperaturabhängigkeit wegen der bei Gasen beobachteten annähernden Unabhängigkeit der inneren Reibung vom Druck zunächst noch möglich erscheinen konnten) blieben jedoch ohne Erfolg. Eine genauere Überlegung läßt erkennen, daß eine einheitliche, alle Flüssigkeiten umfassende theoretische Darstellung der inneren Reibung für Flüssigkeiten auch nicht erwartet werden kann. Bei Gasen befinden sich nämlich, solange wir nicht zu sehr hohen Drucken übergehen, alle Moleküle im Mittel der Zeit praktisch immer in so großem Abstand voneinander, daß alles Stoffspezifische, d. h. aber daß auch die Gestalt der Moleküle und das die Moleküle umgebende Kraftfeld in deren beobachtbaren physikalischen Eigenschaften im allgemeinen nicht mehr merklich hervortreten, so daß sich das Verhalten der Gase aus der alleinigen Annahme vollständig ungeordneter Wärmebewegung der Moleküle herleiten läßt; bei Flüssigkeiten bilden sich dagegen, worauf schon eingangs verwiesen wurde, unter der Einwirkung der von den Molekülen ausgehenden Restvalenzkräfte und bestimmt durch die Gestalt der Moleküle wohl definierte Ordnungszustände der Moleküle aus, die ihrerseits die makroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeiten entscheidend mitbestimmen. Am unmittelbarsten tritt uns dieser Sachverhalt darin entgegen, daß die in Grammolen ausgedrückten Dichten unter gleichen äußeren Bedingungen für alle Gase die gleichen sind, während die Dichten der Flüssigkeiten, in denen die Moleküle dicht gepackt sind, dadurch daß die Art der Packung unmittelbar durch die Molekülgestalt mitbestimmt wird, sich nicht in so einfacher Weise durch eine für alle Flüssigkeiten gültige Zustandsgleichung beschreiben lassen. Ganz so unterscheiden sich aber die Flüssigkeiten auch in der inneren Reibung von den Gasen. Wir erkennen dies, wenn wir zunächst nach dem Einfluß der Molekülgestalt auf die Viscosität der Flüssigkeiten fragen z. B. schon an einer einfachen Gegenüberstellung der Werte der Koeffizienten der inneren Reibung von Hexan und Cyclohexan (siehe Tabelle 1). Obwohl diese beiden Stoffe fast die gleichen Molekulargewichte haben und obwohl die von den freien Gasmolekülen ausgehenden Restvalenzkräfte von fast gleicher Größe sind[1]), unterscheiden sich ihre Viscositäten um einen Faktor 3, was

[1]) Siehe E. Steurer und K. L. Wolf, loc. cit.

Tabelle 1.

	$\eta \cdot 10^3$ (30°)	Molekulargewicht	Molvolumen V_M
Hexan	3·0	86·1	129·5
Cyclohexan . .	8·1	84·1	109·4

offenbar nur noch durch die Verschiedenheit der Molekülgestalten bedingt sein kann. Entscheidender noch als die Verschiedenheit der Molekülgestalten verursacht jedoch die Verschiedenheit der Restvalenzkräfte (zwischenmolekularen Kräfte) Unterschiede in der Größe der Viscosität, was beispielhaft durch die Gegenüberstellung unpolarer Kohlenwasserstoffe und gleich großer Alkohole oder ein- und mehrwertiger Alkohole in Tabelle 2 hinreichend erläutert sein mag. Wir

Tabelle 2.

Substanz	$\eta \cdot 10^3$	Substanz	$\eta \cdot 10^3$
Hexan	3·98 (0·8°)	Amylalkohol	89·2 (0·0°)
Heptan	4·85 (0·8°)	Hexylalkohol	
Octan	7·03 (0·2°)	Heptylalkohol	100 (0·0°)
Nonan	9·69 (0·0°)	Octylalkohol	
Methanol	7·34 (0·0°)		
Glykol	173·3 (2·5°)		
Glycerin	42200 (2·8°)		

müssen also, wenn wir die Frage nach einer Molekulartheorie der Viscosität der Flüssigkeiten stellen, anders als bei den Gasen von Anfang an das Stoffspezifische mit in Rechnung setzen. Unser Ziel kann deshalb auch nicht in dem Versuch einer „allgemeingültigen“ formelmäßigen Darstellung liegen, in welcher, wollten wir sie allgemein gültig sehen, Konstanten auftreten müßten, die ihrerseits in komplizierter Weise vom Stoff (Gestalt, Kraftwirkungen) abhängig wären; wir müssen vielmehr den Versuch machen, auf Grund unserer Messungen und aus unserer Kenntnis der Eigenschaften der Moleküle und der Ordnungszustände der Moleküle in Flüssigkeiten zu zeigen, daß von hier aus mit Hilfe einfacher molekulartheoretischer Vorstellungen grundsätzlich in jedem Fall eine Erklärung des Viscositätsverhaltens der Flüssigkeiten möglich ist.

Zur Beantwortung der Frage, wieweit eine Übertragung des Mechanismus des Impulstransportes, der bei der inneren Reibung

von Gasen bewährt ist, auf Flüssigkeiten überhaupt noch berechtigt ist, gehen wir von zwei höchst bedeutsamen Tatsachen aus:

1. Die innere Reibung von Flüssigkeiten ist um einige Größenordnungen größer als diejenige von Gasen.

2. Die innere Reibung von Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur sehr empfindlich ab, während diejenige von Gasen mit $\sqrt{T}$ ansteigt.

Beide Tatsachen sind mit dem Mechanismus des Impulstransportes, wie er bei der Erscheinung der inneren Reibung in Gasen offenbar verwirklicht ist, nicht in Einklang zu bringen. Das bedeutet zwar nicht, daß ein solcher Impulstransport (Übertragung des Impulses durch elastische Zusammenstöße zwischen einzelnen Molekülen) in Flüssigkeiten überhaupt nicht mehr stattfände; es besagt indes, daß, wenn ein Transport dieser Art stattfindet, dieser bei Flüssigkeiten von untergeordneter Bedeutung sein muß gegenüber einem völlig anders gearteten Vorgang.

Unterscheidet sich so der Mechanismus der Impulsüberführung durch Flüssigkeiten im wesentlichen grundsätzlich von demjenigen durch Gase, so entsteht die Frage, wie das, was die Viscosität der Flüssigkeiten gegen diejenige in Gasen abhebt, als eine Folge der von den Molekülen ausgehenden, in den Flüssigkeiten stark hervortretenden Restvalenzkräfte anzusehen ist. Um hier weiterzukommen, gehen wir zurück auf die Definition des Koeffizienten η der inneren Reibung. Dieser ist, entsprechend der Definitionsgleichung

$$\mathfrak{K} = \eta \cdot F \cdot \frac{dv}{dx}$$

(F = Fläche, dv/dx = Geschwindigkeitsgefälle), ein Maß für die Kraft $\mathfrak{K}$, welche unter Vermittlung des Stoffes von einer 1 cm² großen Fläche einer bewegten Platte (Schicht) auf eine gleich große Fläche einer ruhenden Platte (Schicht) ausgeübt wird, wenn die beiden Platten sich im Abstand von 1 cm voneinander befinden und zwischen ihnen das lineare[1]) Geschwindigkeitsgefälle 1 besteht. Diese Definition umschließt also die jeweils im Kubikzentimeter geleistete Impulsüberführung und bezieht sich einheitlich auf impulsliefernde bzw. aufnehmende Flächen von 1 cm². Vergleichen wir also die Viscositätskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten oder gar von

[1]) Linear ist das Gefälle dann, wenn die Gesamtfläche der Platten groß ist im Verhältnis zu ihrem Abstand.

Gasen und Flüssigkeiten, so vergleichen wir, da die Zahl der im Kubikzentimeter enthaltenen und die Zahl der den Quadratzentimeter besetzenden Moleküle nach Art und Größe der Moleküle auch bei sonst gleichen Bedingungen von Stoff zu Stoff wechselt, die Leistung völlig verschiedener molekularer Mengen. Der Meßgröße η kommt also offenbar bei der Betrachtung der Erscheinungen der inneren Reibung eine ähnliche Bedeutung zu, wie etwa den (ebenfalls auf den Kubikzentimeter bezogenen) Größen der spezifischen Leitfähigkeit im Falle der elektrolytischen Stromleitung oder der Dielektrizitätskonstante im Falle der dielektrischen Polarisation. Wollen wir eine für die *molekulare* Betrachtungsweise geeignete Viscositätszahl finden, so müssen wir den dem Übergang von der spezifischen Leitfähigkeit zur Äquivalentleitfähigkeit entsprechenden Übergang zu einer Viscositätsgröße vollziehen, welche die Leistung jeweils äquivalenter Mengen erfaßt, d. h. also zu einer Viscositätsgröße, welche anstatt auf die Impulsübertragung durch den N Moleküle enthaltenden Kubikzentimeter auf die Impulsübertragung durch den N_L Moleküle enthaltenden Molwürfel bezogen ist und als „molarer Viscositätskoeffizient" oder kürzer als „*molare Viscosität*" zu bezeichnen wäre. Wir definieren also:

Der molare Viscositätskoeffizient η_M werde gemessen als diejenige Kraft, welche auf einer ruhenden Platte auf die Fläche $V_M^{2/3}$ des Molwürfels ausgeübt wird, wenn sich im Abstand der Kantenlänge $V_M^{1/3}$ des Molwürfels bei linearem Geschwindigkeitsgefälle eine mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec bewegte Platte befindet.

Dieser molare Viscositätskoeffizient[1]) η_M, der unabhängig vom Aggregatzustand und von Art und Form der Moleküle immer die von gleich viel Molekülen unter gleichen Bedingungen vollbrachte Leistung an Abgabe und Überführung von Impuls mißt, ist gegeben zu

$$\eta_M = \eta \cdot V_M^{1/3}. \qquad (2)$$

In der Anwendung auf Gase bringt diese Definition, da hier — solange wir bei kleinen Drucken bleiben — der Faktor $V_M^{1/3}$ allgemein der idealen Gasgleichung entnommen werden kann, nichts

[1]) Es ist teilweise üblich, die Größe $\eta \cdot V_M^{2/3}$ als „molaren Viscositätskoeffizienten" zu bezeichnen. Diese Wahl ist aber unzweckmäßig, da sie sich auf Verhältnisse bezieht, wo die gesamte Transportstrecke, in Moleküllängen ausgedrückt, von Substanz zu Substanz verschieden groß ist.

wesentlich Neues: η_M nimmt hier, wenn wir $V_M^{1/3}$ aus der Gasgleichung einsetzen, die Form

$$\eta_M = \eta \left(\frac{RT}{p}\right)^{1/3} \tag{3}$$

an, die besagt, daß so wie η auch $\eta_M \cdot p^{1/3}$ bei gleichbleibender Temperatur für alle Gase vom Druck unabhängig ist. Jedoch verdient Beachtung, daß, wenn wir anstatt der η-Werte die η_M-Werte zum Vergleich mit den Flüssigkeiten heranziehen, die Unterschiede der jetzt ja auf immer gleich viel Moleküle bezogenen molaren Viscositätsgrößen zwischen Flüssigkeiten und Gasen nicht mehr so eindeutig hervortreten, ja daß sogar, wie Tabelle 3 zeigt, wenn wir Drucke von etwa 0·01 bis 0·001 Atm. unterschreiten, die molare Viscosität der Gase diejenige der Flüssigkeiten gleicher Temperatur überschreitet. Aber gerade dann, wenn die Raumdichte der Moleküle im Gas derjenigen in Flüssigkeiten am ähnlichsten ist, nämlich nach großen Gasdrucken hin, bleiben die Unterschiede in der Größenordnung der Viscosität erhalten. Es sind also offenbar die beiden Extremfälle weitester und dichtester räumlicher Packung der Moleküle, in denen die molare Viscosität verhältnismäßig große Werte erreicht.

Tabelle 3. Molare Zähigkeiten von Gasen und Flüssigkeiten bei 20° C.

Substanz \ $\eta_M \cdot 10^3$ für	Gase bzw. Dämpfe			Flüssigkeiten
	1·00 Atm.	0·10 Atm.	0·01 Atm.	
Sauerstoff	5·95	12·80	27·60	
Luft	5·72	12·30	26·50	
Benzol	2·28	4·93	10·61	30
Tetrachlorkohlenstoff	5·63	12·13	26·13	47

Während aber bei Gasen das Ansteigen der η_M-Werte mit abnehmendem Druck durch das aus der [aus Gleichung (1) folgenden] Beziehung

$$\eta_M = \frac{N_L^{1/3} N^{2/3} \cdot m \bar{v} \bar{l}}{3} \tag{1a}$$

ersichtliche Überwiegen der Zunahme der freien Weglänge $(\sim 1/N)$ seine Erklärung findet, liegt bei Flüssigkeiten der andere Extremfall, nämlich der Fall kleinster freier Weglängen vor, für welchen, wenn der der Gleichung (1) zugrunde liegende Mechanismus auch bei dichterer Packung der Moleküle bestimmend bliebe, die kleinsten Werte für die molare innere Reibung gefunden werden müßten. Das bestätigt unsere eingangs ausgesprochene Vermutung, daß der

in Gasen den Impulstransport regelnde molekulare Stoßmechanismus bei Flüssigkeiten für die Größe der inneren Reibung ohne entscheidende Bedeutung ist. Es bleibt also die Frage, wie denn bei dichter räumlicher Packung der Moleküle eine Impulsüberführung in dem durch die gemessenen η_M-Werte geforderten Maße möglich sei.

Flüssigkeiten sind dichte Zusammenlagerungen von Teilchen molekularer oder übermolekularer Größe. Bedingung für ihre Existenz (bei endlichen Temperaturen) ist das Wirken zwischenmolekularer Kräfte, demzufolge — ohne daß das einzelne Teilchen fest an einen bestimmten Ort innerhalb des von der Flüssigkeit eingenommenen Raumes gebunden wäre — eine bestimmte räumliche Dichte der Moleküle nicht unterschritten wird. Wird einem Teilchen molekularer Größe innerhalb der Flüssigkeit ein Impuls erteilt, so wird dieser nicht nur auf dem Weg mechanischer Stoßausgleichung, sondern wegen der zwischen den Teilen molekularer Größe innerhalb der Flüssigkeit bestehenden (die Energie der fortschreitenden Wärmebewegung oft stark übersteigenden) Wechselwirkungsenergie vorzüglich in der Art durch die Flüssigkeit weitergegeben, wie ein dem einen Ende einer aus vielen Gliedern bestehenden Kette erteilter Impuls durch eine solche Kette. An die Stelle des Impulstransportes von freiem Wegstück zu freiem Wegstück tritt also eine quasistetige Fortpflanzung durch ganze Molekülgruppen. Je fester die Verbundenheit der Glieder innerhalb der Kette ist, d. h. je größer die sie verbindenden zwischenmolekularen Kräfte sind, um so günstiger wird die Fortpflanzung des Impulses durch die Ketten, und nur wo zwischen zu festen Molekülgruppen verbundenen Molekülen die kraftmäßige Verknüpfung einmal schwächer ist, treten merkliche Unterbrechungen in dieser Impulsleitung ein. Deshalb also, weil an Stelle des von Molekül zu Molekül, von freier Weglänge zu freier Weglänge unterbrochenen Transportes bei Gasen in der Flüssigkeit die nur mehr durch verhältnismäßig wenig Lockerstellen unterbrochene Impulsleitung tritt, weil also der Impuls in der Flüssigkeit über ganze Molekülgruppen gleichsam sprunghaft[1]) weitergegeben wird, ist die innere Reibung von Flüssigkeiten so verhältnismäßig groß. Da die Verkettung der Moleküle zu höheren Gestalteinheiten mit wachsender Temperatur meist recht stark abfällt[2]), die Verkettung der

[1]) In ähnlicher Weise hat G. Jäger (S.-B. Akad. Wiss. Wien **109** (1900) 74) bei Gasen der Raumbeanspruchung der Moleküle Rechnung getragen. [2]) Bei solchen Flüssigkeiten, die wie Wasser, die Alkohole, Benzol und dergleichen bei

Moleküle mit steigender Temperatur also loser und die Zahl der die Impulsleitung unterbrechenden Lockerstellen größer wird, folgt weiter, daß, solange die Impulsleitung den Impulstransport übertrifft, bei Flüssigkeiten die Viscosität mit zunehmender Temperatur kleiner wird.

Diese einfache Vorstellung, die unter Vermeidung vorzeitiger Spezialisierung[1]) für die Erfassung alles Stoffspezifischen hinreichend elastisch ist, führt die beiden Tatsachen, durch welche die innere Reibung der Flüssigkeiten am deutlichsten von derjenigen der Gase abgehoben wird, auf das Wirken der zwischenmolekularen Kräfte zurück. Die quantitative Ausgestaltung wird also auszugehen haben von der Art und Größe dieser Kräfte, die hier nicht nur — wie in gewissen Grenzen mit Recht bei den Gastheorien — Korrekturen am Rande abgewandelter Gastheorien, sondern Ausgangspunkt der Betrachtung geben[1]). Das im einzelnen auszuführen, wird Aufgabe besonderer Untersuchungen sein; diesen aber muß als erste Anwendung obiger Vorstellungen noch vorausgehen die Untersuchung der Frage, welcher Art der unmittelbare Zusammenhang zwischen der Größe der inneren Reibung und Art und Stärke der zwischenmolekularen Kräfte ist und wie die innere Reibung durch Änderungen des Ordnungszustandes der Moleküle beeinflußt werden kann (Problem der inneren Schmierung). Diese Fragen können am besten an Flüssigkeitsgemischen behandelt werden.

III. Innere Schmierung.

Indem wir die Frage stellen, wann bei Stoffgemischen die Viscosität des Gemisches sich in einfacher Weise linear aus den Viscositäten der Bestandteile des Gemisches zusammensetzt, gehen wir

Zimmertemperatur hoch genug über dem Schmelzpunkt und tief genug unter dem Siedepunkt liegen, fällt das Gebiet starker Temperaturempfindlichkeit meist in den Bereich der Zimmertemperatur.

[1]) Einen Ansatz, der ebenfalls die zwischenmolekularen Kräfte in den Mittelpunkt stellt, hat unlängst Andrade (Philos. Mag. (7) **17** (1934) 497, 698) gemacht. Doch bedeutet die dort geübte „quasi-kristalline" Betrachtung eine Spezialisierung, die durch die Beschränkung auf die Nähe des Schmelzpunktes an den Rand des flüssigen Zustandes verweist. Indem wir unsererseits nur die Vorstellung brauchen, daß die Impulsüberführung so erfolge, daß die Bewegung eines Gliedes (Moleküls) am Anfang einer „quer zur Stromrichtung" liegenden Molekülkette eine unmittelbare Wirkung auf das Glied am Ende der Kette ausübe, treten spezielle Schwingungsansätze — anders wie bei Andrade — erst in zweiter Linie hervor.

aus von dem Fall der (kräftefreien) „molekularen Mischung"[1]. Es zeigt sich, daß auch in diesem einfachsten Fall eine lineare Beziehung zwischen den Viscositätskoeffizienten η_1 und η_2 der beiden Komponenten, dem Viscositätskoeffizienten η_{12} der Mischung und den Mengenverhältnissen (Molenbruch c) entsprechend der primitiven Mischungsregel

$$\eta_{12} = c_1\eta_1 + c_2\eta_2 \tag{4}$$

oder (in molaren Viscositäten ausgedrückt)

$$\eta_{M12} \equiv \eta_{12} V_{M12}^{1/3} = c_1\eta_{M1} + c_2\eta_{M2} \tag{5}$$

im allgemeinen **nicht** besteht. Diese Beziehungen gelten vielmehr, wie man sich durch Betrachtungen über die anteilige Besetzung der Flächen des Molwürfels durch die Komponenten der Mischung leicht klarmacht, nur dann, wenn die zugehörigen Molvolumina $V_{M1} = V_{M2} = V_{M12}$ sind[2]; wenn $V_{M1} \neq V_{M2} \neq V_{M12}$ ist, bestehen dagegen, auch ohne daß erst Änderungen der Raumbeanspruchung beim Mischen auftreten oder das Wirken zwischenmolekularer Kräfte Veranlassung zu besonderen Abweichungen geben müßte, Abweichungen von der durch (4) oder (5) geforderten Linearität. In diesem im allgemeinen vorliegenden Fall besteht vielmehr, wie wieder die Betrachtung am Molwürfel lehrt, eine Mischungsregel der Form

$$\eta_{12} V_{M12} = c_1\eta_1 V_{M1} + c_2\eta_2 V_{M2} \tag{6}$$

oder (unter Einführung der molaren Viscositäten)

$$\eta_{M12} \equiv \eta_{12} V_{M12}^{1/3} = c_1\eta_{M1}\left(\frac{V_{M1}}{V_{M12}}\right)^{2/3} + c_2\eta_{M2}\left(\frac{V_{M2}}{V_{M12}}\right)^{2/3}. \tag{7}$$

Dabei kann in (7) das Verhältnis $(V_{M1}/V_{M12})^{2/3}$ bzw. $(V_{M2}/V_{M12})^{2/3}$ durch das Verhältnis der Molekülquerschnitte $(r_1/\bar{r}_{12})^2$ bzw. $(r_2/\bar{r}_{12})^2$ ersetzt werden, so daß (7) übergeht in

$$\eta_{M12} \equiv \eta_{12} V_{M12}^{1/3} = c_1\eta_{M1}\left(\frac{r_1}{\bar{r}_{12}}\right)^2 + c_2\eta_{M2}\left(\frac{r_2}{\bar{r}_{12}}\right)^2. \tag{7a}$$

Bezüglich V_{M12} ist bisher die Voraussetzung gemacht, daß beim Mischen Änderungen in der Raumbeanspruchung (Kontraktionen bzw. Dilatationen) nicht auftreten. In der Gleichung (7) bzw. (7a)

---

[1]) Über den Begriff der „molekularen Mischung" siehe K. L. Wolf, Z. ges. Naturwiss. **2** (1936) 297. Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 179. K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. [2]) Nur in diesem Fall folgt auch aus der Mischungsregel (5) die Mischungsregel (4). Bei Gasen, wo unter gleichen äußeren Bedingungen die Molvolumina immer gleich sind, ist (4) und (5) ohne weiteres erfüllt. Bei Flüssigkeiten stellt dieser Fall dagegen eine Ausnahme dar.

kommt also zum Ausdruck, daß allein durch die Verschiedenheit der Molekülradien, selbst wenn keinerlei Änderungen in den Kräften und in der Raumbeanspruchung auftreten, eine Abweichung von der einfachen linearen Mischungsregel (4) bzw. (5) auftritt. Bestehen außerdem Änderungen in der Raumbeanspruchung, so daß das gemessene Molvolumen $V_{M12}^{\text{exp.}}$ verschieden von dem zu

$$V_{M12} = c_1 V_{M1} + c_2 V_{M2}$$

berechneten Wert ist, so tritt an Stelle von Gleichung (7) die Gleichung (8):

$$\eta_{M12} = \eta_{12}(V_{M12})^{1/3} = c_1 \eta_{M1} \left(\frac{V_{M1}}{V_{M12}^{\text{exp.}}}\right)^{2/3} + c_2 \eta_{M2} \left(\frac{V_{M2}}{V_{M12}^{\text{exp.}}}\right)^{2/3}. \tag{8}$$

Die Abweichungen zwischen den nach (7) und (8) berechneten η_{M12}-Werten geben den unmittelbaren Einfluß der beim Mischen von Flüssigkeiten meist auftretenden Änderungen in der Raumbeanspruchung[1]). Treten auch von der Mischungsregel (8) noch Abweichungen auf, so sind dies die Abweichungen, die allein auf Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte und der dadurch bedingten Änderungen des Ordnungszustandes der Moleküle (Assoziation und Solvatation und dergleichen) zurückzuführen sind. Abweichungen der experimentellen η_{M12}-Werte von den nach (5) berechneten Werten umfassen also dreierlei beim Mischen von Flüssigkeiten auftretende Einflüsse auf die Viscosität, die teils „bremsend", teils „schmierend" wirken können.

Die gesamte beim Mischen auftretende Änderung der Viscosität gegenüber dem nach Gleichung (5) erhaltenen Wert, also den Ausdruck

$$\Delta \eta_{M12} = \eta_{M12}^{\text{ber. (5)}} - \eta_{M12}^{\text{exp.}}, \tag{9a}$$

bezeichnen wir als „molare innere Schmierung"; ein Maß für diese finden wir in dem durch die Beziehung

$$k = \frac{\eta_{M12}^{\text{ber. (5)}} - \eta_{M12}^{\text{exp.}}}{\eta_{M12}^{\text{ber. (5)}}} \tag{9b}$$

definierten Koeffizienten k der inneren Schmierung. Dieser Schmierkoeffizient nimmt Werte zwischen Null und Eins an, wenn der beobachtete Viscositätswert kleiner ist als der berechnete („positive innere Schmierung"); er wird Null, wenn keinerlei Einfluß auf die Größe der molaren Viscosität ausgeübt wird, und er wird negativ, wenn der experimentelle Wert von η_{M12} größer ist als der berechnete

[1]) Siehe K. L. Wolf, H. Frahm und H. Harms, loc. cit.

(negative innere Schmierung oder „innere Bremsung“). Mit zunehmender Annäherung an den Wert 1 ($k \to 1$ entspricht $\eta_{M12}^{\text{exp.}} \to 0$) nimmt die innere Schmierung zu; $k = 1$ würde den (nicht realisierbaren) Fall des Verschwindens jeder inneren Reibung bedeuten.

Die in (9) erfaßten Abweichungen von der Mischungsregel (5) bezeichnen also die mit dem Vorgang des Mischens zweier Flüssigkeiten insgesamt verbundenen Änderungen der inneren Reibung, d. h. die gesamte (positive oder negative) innere Schmierung. Dabei sind die durch reine Volumeneffekte bedingten Teilbeträge im allgemeinen klein; große Abweichungen von der Mischungsregel (5), die wir getrennt von den übrigen auch unmittelbar als Abweichungen von (8) fassen können[1]), sind dagegen in jedem Fall bedingt dadurch, daß beim Mischen die Moleküle bzw. Übermoleküle der beiden miteinander zu mischenden Flüssigkeiten infolge der zwischen ihnen bestehenden Restvalenzkräfte unter Bildung neuer oder Aufhebung bestehender Lockerstellen zusammentreten. Als Lockerstellen für die Impulsleitung sind nun offenbar alle die Stellen in der Flüssigkeit anzusehen, an denen die zwischen benachbarten Teilchen molekularer Größe bestehenden Wechselwirkungsenergien in die Größenordnung der Energie der Wärmebewegung oder darunter fallen. Im Gegensatz zu den Stellen hauptvalenzmäßiger Bindung der Atome zum Molekül und nebenvalenzmäßiger Vereinigung von Molekülen zu Übermolekülen (stöchiometrischen Assoziaten) werden also die Stellen als Lockerstellen zu bezeichnen sein, wo zwischen Molekülen bzw. Übermolekülen nur noch schwache Restvalenzkräfte tätig sind. Abweichungen von der Mischungsregel (8) bzw. große Abweichungen von der Mischungsregel (5) sind also immer dann zu erwarten, wenn der den molekularen Ordnungszustand bestimmende Assoziationszustand beim Mischen geändert wird; sie sind weiter — auch wenn keine Änderung der stöchiometrischen Assoziation eintritt — dann zu erwarten, wenn die Restvalenzkräfte zwischen den Molekülen und Übermolekülen allgemein hinreichend stark hervortreten (starke Solvatation). Schaffung neuer Lockerstellen oder Schwächung vorhandener bedingt eine mit Verminderung der Impulsleitung verbundene

[1]) Da wir die gesamte durch Gleichung (9) definierte Schmierung erfassen wollen, werden im folgenden immer die Abweichungen von der Mischungsregel (5) betrachtet, die aber, wie später gezeigt wird, in den meisten Fällen ausschließlich durch Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte bedingt sind, und somit weitgehend mit den Abweichungen von (8) gleichgesetzt werden können.

Vergrößerung der örtlichen Gleitfähigkeit der Teilchen molekularer Größe; das bedeutet, daß die molare Viscosität einer solchen Mischung kleiner gefunden wird, als es der Berechnung nach (5) bzw. (8) entspricht. Umgekehrt wirkt Verminderung vorhandener Lockerstellen dahingehend, daß eine Vergrößerung der molaren Viscosität gegenüber dem berechneten Wert auftritt.

Betrachten wir zur Verdeutlichung den Fall der Mischung zweier Flüssigkeiten, deren eine aus Molekülen mit freiliegender polarer Gruppe besteht und zur Bildung von Übermolekülen befähigt ist (Beispiel geben die Alkohole), während die andere Flüssigkeit aus unpolaren Molekülen bestehe und nicht zur Assoziation neigen soll. Beim Mischen zweier solcher Flüssigkeiten tritt mit zunehmender Verdünnung des polaren Bestandteiles infolge der Wirkung der Wärmebewegung und unterstützt durch die zwischen allen Molekülen der Mischung bestehenden Dispersions- und Induktionskräfte zunehmende molekulare Durchmischung (Entassoziation) ein derart, daß mit steigender Verdünnung das Gleichgewicht hinsichtlich Zähligkeit, Form und Festigkeit der verschiedenartigen Übermoleküle immer mehr zugunsten der AVOGADROschen Moleküle (Einzelmoleküle) verschoben wird[1]). Für die Viscosität ergeben sich daraus zwei Möglichkeiten:

1. Die Einzelmoleküle (bzw. Übermoleküle niedriger Zähligkeit) zeigen nur geringe Wechselwirkung mit den Molekülen des unpolaren Bestandteiles. Durch den Zerfall größerer Formeinheiten (Übermoleküle) wird, da wir in (2) auf die immer gleiche Zahl von N_L AVOGADROschen Molekülen beziehen, die Zahl der auf N_L AVOGADROschen Moleküle treffenden Lockerstellen erhöht. Die Impulsleitung wird vermindert, die innere Reibung kleiner. Der Mischungsvorgang ist in diesem Fall mit innerer Schmierung verbunden.

2. Die Einzelmoleküle (bzw. polaren Übermoleküle) zeigen große Wechselwirkung mit den Molekülen des unpolaren Bestandteiles. Durch den Zerfall größerer Formeinheiten (Übermoleküle) des polaren Bestandteiles wird auch hier eine Anzahl von neuen Lockerstellen geschaffen; demgegenüber steht aber jetzt die Verfestigung einer großen Anzahl vorher vorhandener Lockerstellen, die bedingt wird durch die Wechselwirkung zwischen den (polaren) Molekülen und Übermolekülen mit den Molekülen des unpolaren Bestand-

[1]) Siehe WOLF, FRAHM und HARMS, loc. cit.

teiles (Solvatation)[1]. Je nach der Zahl neuer Lockerstellen und Ausmaß und Grad der Verfestigung alter Lockerstellen treten gegenüber der Mischungsregel (8) positive Abweichungen („innere Schmierung") oder negative Abweichungen („innere Bremsung") auf.

Temperaturerhöhung bedeutet in jedem Fall Lockerung vorhandener und Schaffung neuer Lockerstellen; Temperatursteigerung muß also in beiden Fällen eine Erniedrigung der molaren inneren Reibung zur Folge haben.

Zweiter Teil.

I. Experimentelle Unterlagen.

Zur Prüfung der Frage, wann nun „innere Schmierung", wann „innere Bremsung" eintritt und wie der Widerstreit von Entassoziation und Solvatation sich im einzelnen auf die innere Reibung auswirkt, wurde die innere Reibung solcher Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische gemessen, deren molekularer Ordnungszustand bereits hinreichend untersucht ist. Es sind das die in Tabelle 4 aufgezählten

Tabelle 4.

Hexan — Cyclohexan	Methanol — Benzol
Benzol — Cyclohexan	Methanol — Tetrachlorkohlenstoff
Hexan — Tetrachlorkohlenstoff	Äthanol — Cyclohexan
Benzol — Tetrachlorkohlenstoff	Äthanol — Benzol
Schwefelkohlenstoff — Tetrachlorkohlenstoff	Äthanol — Schwefelkohlenstoff
	Äthanol — Tetrachlorkohlenstoff
	Äthanol — Dioxan
	n-Propanol — Cyclohexan
	n-Propanol — Tetrachlorkohlenstoff
	n-Butanol — Cyclohexan
	n-Butanol — Benzol
	Aceton — Hexan
	Aceton — Benzol

Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische. Unter diesen befinden sich auch bereits die kleinsten Strukturelemente der heute gebräuchlichen Schmiermittel; doch war weniger dieser Gesichtspunkt für deren Auswahl bestimmend als vielmehr der andere, daß an übersichtlichen Beispielen (gleichsam am „Modell") gezeigt werden sollte, worauf es bei der Frage nach der inneren Reibung und nach der inneren

[1]) Siehe Wolf, Frahm und Harms, loc. cit., S. 268ff.

Schmierung ankommt. Der Übergang zu den heute gebräuchlichen Schmiermitteln sowie die Nutzbarmachung unserer „Modellversuche" für die Herstellung neuartiger (sowohl molekulardisperser wie kolloidaldisperser) Schmiermittel, die insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von „Lagerersatzstoffen" heute notwendig erscheint, werden in besonderen Untersuchungen im Anschluß an die im folgenden zu schildernden „Modellversuche" zu vollziehen sein[1]).

Die Messung des Koeffizienten η der inneren Reibung geschah mit einem Durchlaufviscosimeter (Abb. 1 u. 2), das in unserem Laboratorium entwickelt wurde[2]). Gemessen wird hier bei vorgegebenem Radius r und vorgegebener Länge l der Kapillare K die Zeit t, in welcher ein genau abgemessenes Flüssigkeitsvolumen V die Kapillare K unter der Wirkung des hydrostatischen Druckes p durchläuft. Grundlage für die Bestimmung gibt dabei das POISEUILLEsche Gesetz für die laminare Strömung von Flüssigkeiten durch Kapillaren, nach dem

$$V = \frac{\pi r^4 p t}{8 \eta l} \tag{10}$$

ist, solange turbulente Strömung vermieden oder deren Einfluß ausgeschaltet ist. Führt man, wie wir es taten, nur Relativmessungen aus, so wird, falls dafür gesorgt wird, daß während jeder Messung der hydrostatische Druck sich in gleicher Weise ändert, da dieser Druck proportional der jeweiligen Dichte der Flüssigkeit ist, die gesuchte Viscosität η gegeben zu:

$$\eta = \varrho \cdot t \cdot \frac{\eta_0}{\varrho_0 t_0}, \tag{11}$$

wenn ϱ_0 die Dichte, η_0 die Zähigkeit und t_0 die Durchlaufszeit der Eichsubstanz bezeichnen. In diesem Fall ist eine genaue Bestimmung der Viscosimeterabmessungen nicht erforderlich, wenn (bei Verwendung der gleichen Kapillare) immer die Durchlaufszeit für ein genau gleiches Flüssigkeitsvolumen V bei derselben Temperatur gemessen wird. Es gilt dann:

$$\eta = \varrho \cdot t \cdot C, \tag{12}$$

[1]) Dabei wird, wenn der Übergang zu höhermolekularen Stoffen vollzogen werden soll, auch jeweils noch der Ordnungszustand der Moleküle in den höhermolekularen Stoffen genauer zu untersuchen sein. [2]) Beschreibung des ursprünglichen Apparates siehe bei W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 183. Ausführliche Beschreibung des bei den vorliegenden Untersuchungen verwandten Apparates und Meßverfahrens gibt H. RÖSSLER in seiner Dissertation (Halle 1938/39).

wobei die Apparateeichkonstante C für jede Kapillare und jede Temperatur aus dem bekannten η_0-Wert der Eichflüssigkeit nach (12) bestimmt werden kann. Hinsichtlich der Konstruktion des Viscosimeters und der Ausführung der Messungen ist im einzelnen — über das, was in der ersten Beschreibung[1]) gesagt wurde, hinausgehend — noch folgendes zu ergänzen: Die Abmessung des immer gleichen Flüssigkeitsvolumens, mit dem das Viscosimeter zur Erreichung reproduzierbarer Bedingungen gefüllt wird, geschieht, ohne daß Auswägen oder Pipettieren nötig wäre, durch das in Abb. 1 mit D bezeichnete Überlaufgefäß mit Überlaufkegel E. Vor jeder Messung wird bei III solange Überdruck gegeben, bis der Flüssigkeitsspiegel etwa die Mitte des Gefäßes A erreicht hat. Während nach Wegnahme des Überdruckes bei III die Flüssigkeit unter dem Einfluß des hydrostatischen Druckes p bis zur oberen Marke (zwischen A und B) sinkt, bildet sich stationäre Strömung aus. Aus der Bestimmung des Durchganges des Meniscus durch die

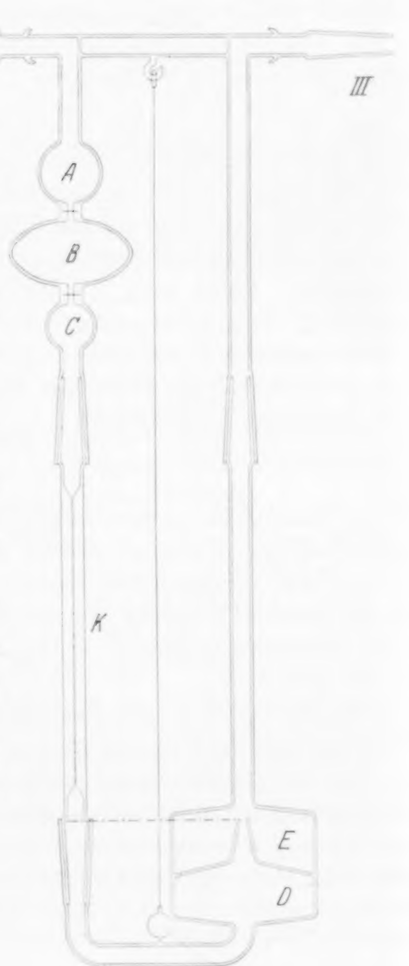


Abb. 1. Zähigkeitsmesser mit Glasfilter (Schnitt).

1) W. Herold und K. L. Wolf, loc. cit.

obere und untere Marke wird dann die Zeit ermittelt, in welcher das Flüssigkeitsvolumen, das zwischen beiden Marken in B eingeschlossen ist, die Kapillare durchläuft.

Der hydrostatische Druck p, unter dem die Flüssigkeit durch die Kapillare läuft, ist bestimmt durch die Höhendifferenz zwischen dem oberen (in B) und dem unteren (in D) Flüssigkeitsspiegel. Dadurch, daß B die Form eines Rotationsellipsoides hat und daß der während des Durchlaufes zwischen den beiden Marken in D sich hebende Spiegel im breiten Teil dieses Gefäßes ist[1]), ist erreicht, daß die Höhendifferenz und damit der hydrostatische Druck während der Messung sich nur wenig ändert, so daß der hydrostatische Druck aus der mittleren Höhendifferenz und der Dichte der durchgeströmten Flüssigkeit, die dementsprechend jeweils ebenfalls bestimmt werden muß, berechnet werden kann. Bei den Relativmessungen ist, da diese mittlere Höhendifferenz immer die gleiche ist oder genauer sich bei jeder Messung in derselben Weise ändert, nur noch das Verhältnis der Dichten der zu messenden und der Eichflüssigkeit maßgebend, das dann unmittelbar in die Gleichung (11) eingeht[2]).

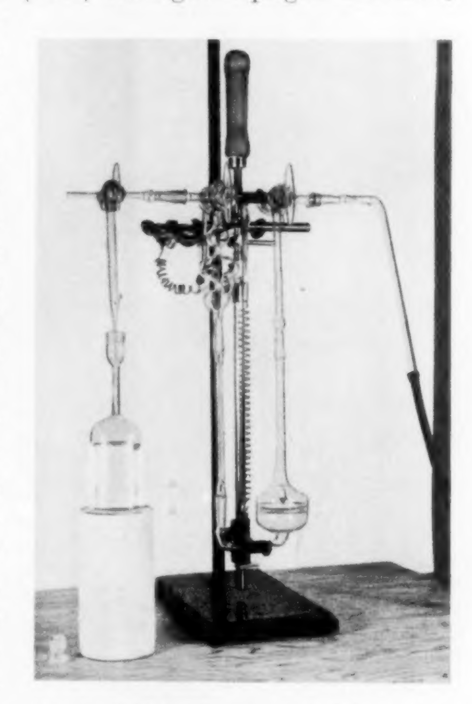


Abb. 2. Zähigkeitsmesser und Pyknometer.

Die Kapillare K trägt an beiden Enden Normalschliffe, so daß Kapillaren verschiedener Weite verwandt werden können. Bei I

[1]) Das unterhalb von B befindliche Gefäß C ist für die Messung unwichtig. Es dient lediglich dem Glasbläser zur leichteren Einhaltung der Forderung, daß der sich während der Messung hebende Flüssigkeitsspiegel in D sich im breiten Teil des Überlaufgefäßes befinden soll. [2]) Das Viscosimeter ist so konstruiert, daß an Stelle des hydrostatischen Druckes auch ein äußerer Überdruck verwandt werden kann.

und *III* können Trockenrohre und Staubfilter angebracht werden. Eine genaue Ausmessung der Kapillardimensionen und dergleichen erübrigt sich bei den Relativmessungen. Das bei unseren Messungen meist verwandte Viscosimeter hatte folgende Abmessungen:

$r = 0{\cdot}25 \pm 0{\cdot}01$ mm

$l = 100$ mm

$p = 20$ cm Flüssigkeitssäule

$V = 20$ cm³.

Die Durchlaufszeiten betrugen 2 bis 50 Minuten. Als Eichsubstanz diente Wasser, dessen Viscosität sehr genau bestimmt ist. Als Eichwerte wurden zugrunde gelegt:

η (Wasser) bei 6° C = 0·01557

η (Wasser) bei 30° C = 0·008019.

Die Messung der Durchlaufszeiten erfolgte mit einer in $^{1}/_{50}$ Sekunden geteilten Stoppuhr, die durch Vergleich mit einer RIEFLER-Pendeluhr der Würzburger Universitätssternwarte geprüft wurde[1]). Nach

Abb. 3. Magnethahn (Schnitt).

1. Befestigungsschraube. 2. Halter (Messing). 3. Stromzuführung. 4. Mantel (Weicheisen). 5. Wickelung (28000 Windungen, 0·08 mm Kupferdraht, etwa 8400 Ohm). 6. Magnetkern (Weicheisen). 7. Durchgehender Führungsstab (Messing). 8. Spule (Messing). 9. Befestigungsschrauben Magnetkern-Messinghülse. 10. Messinghülse. 10 a. Dichtungsring. 11. Anker (Weicheisen) mit 13. Feststellschraube. 12. Schlitz in Messinghülse. 14. Eingelöteter Ring mit Feingewinde. 15. $^{3}/_{8}$-Zoll-Hahn. 16. Ventil. 17. $^{3}/_{8}$-Zoll-Gasgewinde zum Anschließen beliebiger Rohrleitungsstücke.

[1]) Für Hilfe beim Uhrenvergleich sind wir dem Direktor der Sternwarte, Herrn Prof. VOLK, zu Dank verpflichtet.

Regulierung wies diese Uhr während 1 Stunde weniger als 2 Sekunden Abweichungen auf.

Die Messungen konnten, indem nach dem Durchlaufen erneut von *III* her die Flüssigkeit nach *A* zurückgedrängt wurde, mit der gleichen Füllung mehrmals wiederholt werden. Die Übereinstimmung verschiedener Messungen betrug im allgemeinen etwa 1‰ in der Durchlaufszeit. Die Dichten ϱ, die neben t in Gleichung (12) eingehen, waren mit einem Maximalfehler von 0·02‰ behaftet; die Ausführung der Dichtemessungen geschah pyknometrisch[2]).

Die Messungen wurden bei 6° und 30° C und in einigen Fällen auch noch bei 20° und 40° C ausgeführt. Zur Konstanthaltung der Temperaturen dienten zwei

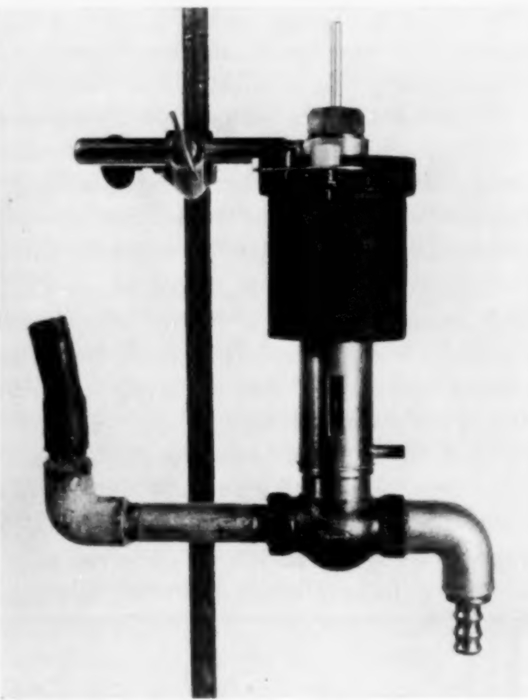


Abb. 4a. Magnethahn[1]).

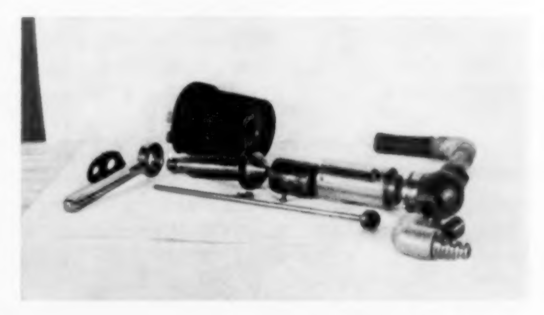


Abb. 4b. Magnethahn zerlegt[1]).

[1]) Angefertigt von Feinmechanikermeister J. Kügl, Würzburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

[2]) Siehe H. Harms, Diss. Würzburg 1937 und K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie. Braunschweig 1937.

etwa 50 Liter Wasser fassende, nach außen gut isolierte Thermostaten. Der eine war in üblicher Weise mit Relais, Thermoregulator und Heizlampen ausgestattet und konnte auf 0·01° C konstant gehalten werden. Die Temperatur des anderen, 6°-Thermostaten, der mit einem Überlauf versehen war, wurde durch Zufluß von Eiswasser mit Hilfe eines elektromagnetischen, vom Thermoregulator gesteuerten Wasserhahns, dessen Konstruktion die Abb. 3 und 4 ersichtlich machen, auf 6° ± 0·01° konstant gehalten[1]).

Als Beispiel einer Meßreihe bringt Tabelle 5 die Ergebnisse an dem Flüssigkeitsgemisch Benzol—Cyclohexan bei 6° C. Die Beobachtungswerte, die den folgenden Betrachtungen zugrunde liegen, können im übrigen den durchweg hinreichend genau gezeichneten Abb. 5 bis 16 entnommen werden. Tabellarische Angaben der Meßwerte sowie Angaben über die Reinigung der Substanzen sind für den größten Teil der hier behandelten Gemische zu finden in der Dissertation von H. Rössler.

Tabelle 5. Benzol—Cyclohexan.

c_{Benzol}	ϱ_{12}	$\eta_{12} \cdot 10^3$	$\eta_{M\,12}^{exp.} \cdot 10^3$	$\eta_{M\,12}^{ber.(5)} \cdot 10^3$	$(\eta_{M\,12}^{ber.(5)} - \eta_{M\,12}^{exp.}) \cdot 10^3$	$\eta_{M\,12}^{ber.(7)} \cdot 10^3$	$(\eta_{M\,12}^{ber.(5)} - \eta_{M\,12}^{ber.(7)}) \cdot 10^3$	$\eta_{M\,12}^{ber.(8)} \cdot 10^3$	$(\eta_{M\,12}^{ber.(5)} - \eta_{M\,12}^{ber.(8)}) \cdot 10^3$	k
0	0·79146	12·62	59·75	59·75	0	59·75	0	59·75	0	—
0·0786	0·79671	11·46	54·03	57·88	3·85	58·09	— 0·21	58·02	— 0·14	0·07
0·2346	0·80830	9·708	45·40	54·18	8·78	54·69	— 0·52	54·52	— 0·34	0·16
0·4786	0·82992	8·270	38·11	48·40	10·29	49·12	— 0·72	48·91	— 0·51	0·21
0·5019	0·83223	8·217	37·81	47·84	10·04	48·57	— 0·73	48·35	— 0·51	0·21
0·6555	0·84862	7·814	35·58	44·20	8·62	44·89	— 0·69	44·69	— 0·49	0·19
0·8682	0·87491	7·823	35·07	39·15	4·08	39·50₅	— 0·36	39·42	— 0·27	0·10
0·9342	0·88403	7·970	35·55	37·59	2·04	37·78	— 0·19	37·73	— 0·14	0·05
1	0·89356	8·120	36·03	36·03	0	36·03	0	36·03	0	—

Es bedeuten: c Molenbruch. ϱ_{12} Dichte der Mischung. η_{12} Zähigkeitskoeffizient. $\eta_{M\,12}^{exp.}$ Molarer Zähigkeitskoeffizient, experimentell. $\eta_{M\,12}^{ber.(5)}$ Molarer Zähigkeitskoeffizient, berechnet nach Mischungsregel (5). k Koeffizient der inneren Schmierung.

[1]) Eine eingehende Beschreibung des elektromagnetischen Wasserhahns wird in der Dissertation von H. Rössler (Halle) 1938/39 gegeben.

II. Ordnungszustand der Moleküle und innere Reibung.

a) Zwischenmolekulare Kräfte und innere Schmierung.

Frühere Untersuchungen[1]) über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten und über die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte in Flüssigkeiten und Gasen gaben uns Aufschluß über Zähligkeit, Form, Bindefestigkeit, Polcharakter und Solvatationszustand der in Flüssigkeitsgemischen vorliegenden Teilchen molekularer Größe und deren Änderung mit Konzentration und Temperatur. Zusammen mit den oben entwickelten Vorstellungen über Impulsleitung und Impulstransport in Flüssigkeiten liefern diese Untersuchungen eine hinreichende Grundlage für die Betrachtung von innerer Reibung und innerer Schmierung. Was zu erörtern ist, ist die gesamte oben [Gleichung (9)] als innere Schmierung bezeichnete Abweichung der beobachteten inneren Reibung von der nach (4) bzw. (5) zu erwartenden Reibung.

Von dieser beim Mischen zweier Flüssigkeiten insgesamt wirksam werdenden inneren Schmierung bzw. Bremsung können wir durch Anwendung der Gleichung (7) als $\eta_{M12}^{\text{ber.}(5)} - \eta_{M12}^{\text{ber.}(7)}$ diejenigen Teilbeträge in Abzug bringen, die auch dann, wenn zwischenmolekulare Kräfte den Ordnungszustand der Moleküle beim Mischen nicht beeinflußten, auftreten würden. Die Abweichungen der beobachteten Werte von den nach (7) bzw. (8) berechneten Werten stellen dann das dar, was wir allein zu behandeln hätten, wenn wir nur die Wirkung der Solvatation und Assoziation auf die innere Reibung hätten erfragen wollen. Nun zeigt eine genauere Betrachtung[2]), daß in fast allen von uns untersuchten Fällen der auf der Verschiedenheit der Molvolumina beruhende und erst recht der durch die beim Mischen eintretende Änderung der Raumbeanspruchung hervorgerufene Anteil an der gesamten inneren Schmierung jeweils klein bleibt gegenüber der tatsächlich nach (9) berechneten gesamten inneren Schmierung, wie beispiel-

[1]) Siehe Wolf, Frahm und Harms, loc. cit. und K. L. Wolf und E. Steurer, loc. cit. Weitere Literatur siehe in der Monographie „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur" von G. Briegleb. Stuttgart 1937.

[2]) Der Ausdruck $\eta_{M12}^{\text{ber.}(5)} - \eta_{M12}^{\text{ber.}(8)}$ trägt schon der beim Mischen auftretenden Volumänderung Rechnung; der Unterschied zwischen den nach (7) und (8) berechneten Werten ist in Ansicht des Gesamteffektes in allen Fällen (siehe auch die Abb. 5) klein.

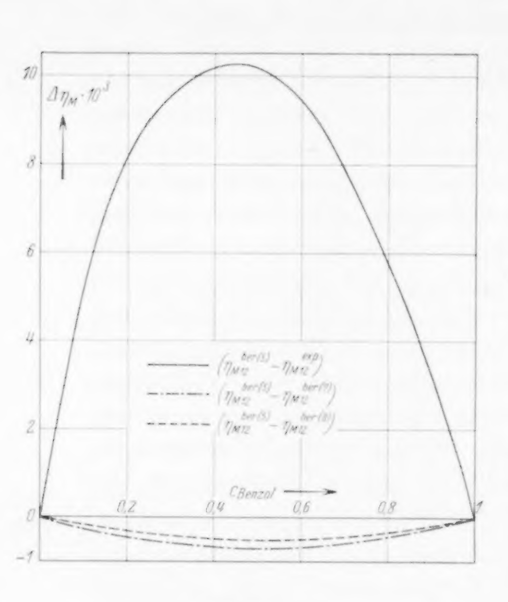


Abb. 5a.
Benzol in Cyclohexan (6° C).

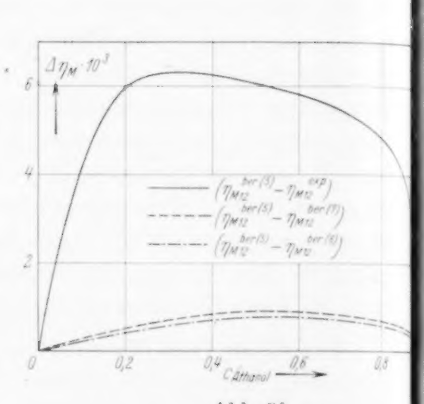


Abb. 5b.
Äthanol in Cyclohexan (6° C).

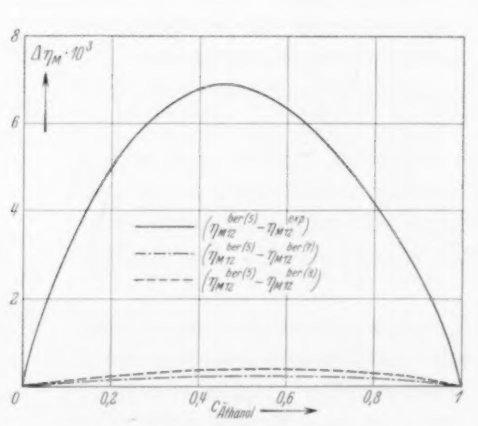


Abb. 5c. Äthanol
in Schwefelkohlenstoff (6° C).

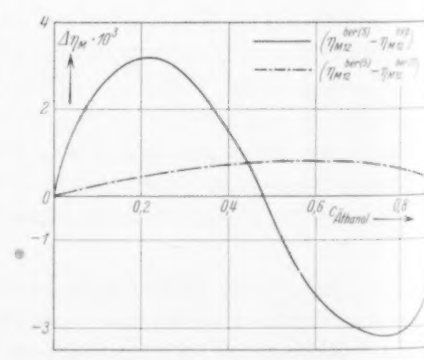


Abb. 5d. Äthanol
in Tetrachlorkohlenstoff (6° C).

haft die Abb.[1]) 5a bis d zeigen mögen. Lediglich bei den Flüssigkeitspaaren Methanol-Benzol und Methanol-Tetrachlorkohlenstoff bestehen — und auch hier nur überwiegend bei der tieferen der beiden Meßtemperaturen — größere, auf die Verschiedenheit der Molvolumina zurückgehende Wirkungen, die wir in den Abb. 5e und f aufzeigen. Wir nehmen zur Kenntnis, daß die Verschiedenheit der Molvolumina offenbar immer dann Bremsung ergibt, wenn der größeren Zähigkeit das größere Molvolumen zugeordnet ist, können dann aber im übrigen die beobachteten Werte der inneren Schmierung bzw. Bremsung selbst unmittelbar — bei den in Abb. 5e und f dargestellten Systemen nach der erforderlichen, aus den Abbildungen abzulesenden Korrektur — mit der Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte in Verbindung bringen.

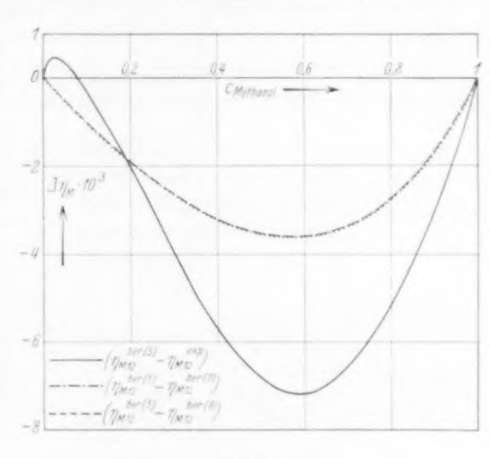


Abb. 5e.
Methanol in Tetrachlorkohlenstoff (6° C).

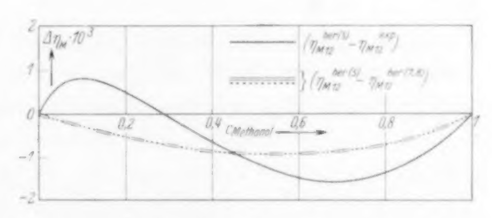


Abb. 5f. Methanol in Benzol (6° C).

Als erstes Beispiel für den Zusammenhang zwischen innerer Schmierung und zwischenmolekularen Kräften betrachten wir das Flüssigkeitspaar Äthanol-Cyclohexan. Eine summarische Übersicht über den Ordnungszustand der Moleküle in den verschieden zusammengesetzten Gemischen dieser beiden Flüssigkeiten gibt Tabelle 6. Die entassoziierende Kraft des Cyclohexans gegenüber den Alkoholübermolekülen ist klein: Die die Stärke der Wechselwirkung der

[1]) Die Auftragung in den Abbildungen ist so durchgeführt, daß als Abszisse der Molenbruch c des jeweils erstgenannten Bestandteils des Flüssigkeitspaares aufgetragen ist. Ordinaten sind von Abb. 6 ab die durch (9a) definierten Abweichungen, die sich jeweils auf 1 Mol Mischung beziehen.

Tabelle 6.

Konzentrationsbereich des Alkohols in Molenbrüchen c	Zähligkeit der hauptsächlich vorliegenden Alkoholübermoleküle	Vorwiegende Assoziationsform des Alkohols	Polcharakter der Alkoholübermoleküle Dipolmoment μ	Bindefestigkeit der Alkoholübermoleküle kcal/Mol Alkohol	Solvatationsenergie des Alkohols kcal/Mol Alkohol
$0{\cdot}00 \rightarrow 0{\cdot}01$	Einermoleküle	Gasmolekül	$\mu = \mu_1$		$\approx 0{\cdot}5$
$0{\cdot}01 \rightarrow 0{\cdot}2$	Einer- und zunehmend Doppelmoleküle	Gasmolekül und zunehmend polare u. besonders unpolare Assoziation	$\mu = \mu_1$ und zunehmende Zahl von Quadropolen ($\mu = 0$) und Zweiern ($\mu = 2\,\mu_1$)	8 (entsprechend 16 pro Mol Bindung)	$\approx 0{\cdot}5$
$0{\cdot}2 \rightarrow 0{\cdot}4$	Vorwiegend Zweier- und Dreiermoleküle	Vorwiegend polare Kettenassoziation	$\bar{\mu} > \mu_1$		$\approx 0{\cdot}5$
$0{\cdot}4 \rightarrow 1$	Höherzählige Übermoleküle	Zunehmend symmetrische Assoziation	$\bar{\mu} < \mu_1$		Praktisch Null

Moleküle beider Sorten untereinander messende Solvatationsenergie (siehe Tabelle 6, letzte Spalte) ist nur gering; sie beträgt (bezogen auf 1 Gramm-Mol, entsprechend N_L Einfachmolekülen) im Höchstfall $^1/_2$ bis 1 kcal/g-Mol Alkohol, während die Bildungsenergie von $N_L/2$ Alkoholdoppelmolekülen aus N_L Einermolekülen (d. h. die Dissoziationsenergie von $N_L/2$ Doppelmolekülen) 8 kcal/g-Mol Alkohol ausmacht. Der mit zunehmender Verdünnung des Alkohols zunehmende Zerfall der Alkoholübermoleküle in kleinere Einheiten und die damit verbundene Aufhebung von verhältnismäßig festen Dipol—Dipol-Bindungen bedeutet Schaffung von Lockerstellen, die bei der geringen Wechselwirkung, die zwischen Alkohol- und Cyclohexanmolekülen besteht, durch geringe Verfestigungen an anderen Stellen nicht ausgeglichen wird. Wir erkennen diese Vorgänge aus der Größe der beim Mischen und Verdünnen aufzuwendenden Wärmeenergie und der mit wachsender Verdünnung zunehmenden molaren Raumbeanspruchung und folgern von daher, daß mit dem Verdünnen des

Alkohols mit Cyclohexan eine Herabsetzung der Impulsleitung, d. h. eine innere Schmierung verbunden sein muß.

Wir prüfen an der Erfahrung, indem wir — wie in den folgenden Abbildungen — die nach (9) die Größe der inneren Schmierung bestimmenden Abweichungen $\Delta\eta_{M12}$ des molaren Viscositätskoeffizienten von der Mischungsregel (5) (als $\Delta\eta_M \equiv \eta_{M12}^{\text{ber.}(5)} - \eta_{M12}^{\text{exp.}}$) gegen die Molenbrüche auftragen. Die ausgezogene Kurve der Abb. 6 — positives $\Delta\eta_{M12}$ entspricht innerer Schmierung — bestätigt unsere Erwartung für das Flüssigkeitspaar Äthanol-Cyclohexan bei einer Temperatur von 6° C. Die starke Asymmetrie der Kurve (größere innere Schmierung bei kleinen Alkoholkonzentrationen) kommt daher, daß zufolge der geringen entassoziierenden Kraft des Cyclohexans erst bei kleinen Alkoholkonzentrationen — nach Ausweis der Messungen der Orientierungspolarisation, der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung erst unterhalb des Molenbruches 0·2 — die Entassoziation der Alkoholmoleküle beginnt vollständig zu werden.

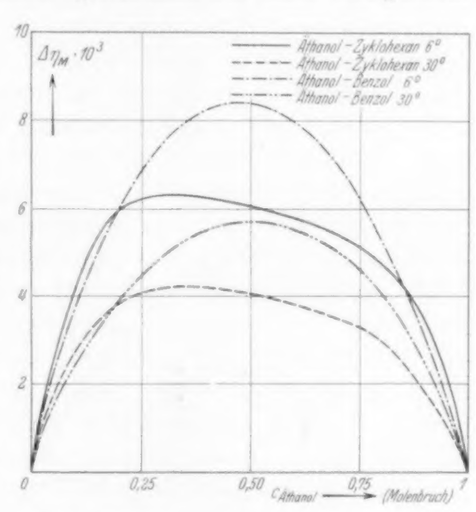


Abb. 6. Äthanol in Cyclohexan und Benzol.

Als nächstes Beispiel betrachten wir das Flüssigkeitspaar Benzol-Cyclohexan. Die zwischen Benzolmolekülen bestehenden Kraftwirkungen sind unter sonst gleichen Bedingungen, wie Messungen an den Dämpfen zeigen[1]), kleiner als die zwischen Cyclohexanmolekülen bestehende Wechselwirkung. Andererseits hat Benzol bei nicht sehr verschiedener Molekülgröße ein wesentlich kleineres Molvolumen als Cyclohexan (87·34 gegen 106·25 cm³ bei 6° C). Beim Mischen von Benzol und Cyclohexan treten für so einfache Gemische dipolfreier Flüssigkeiten auffällig große Volumenaufweitungen ein ($\Delta V_{\text{max.}} = 0{\cdot}65$ cm³/Mol Mischung). Wir haben daraus zu schließen,

[1]) K. L. Wolf und E. Steurer, loc. cit.

daß im reinen Benzol ausgeprägte molekulare Ordnungszustände vorhanden sind etwa derart, daß eine Parallelstellung der Benzolscheibchen, wie sie im Graphit voll ausgebildet ist, bevorzugt wird und daß durch das Vermischen mit Cyclohexan diese Ordnung unter Volumenaufweitung gestört wird. Da weiter eine größere Wechselwirkung zwischen Benzol- und Cyclohexanmolekülen nicht besteht und die Kraftwirkung zwischen dipolfreien Molekülen sehr stark mit wachsender mittlerer Entfernung der Moleküle abnimmt, so daß entsprechend der beim Mischen eintretenden Volumaufweitung eine die Lockerung der zwischen Benzolmolekülen bestehenden Wechselwirkung kompensierende Verfestigung nicht eintritt, beobachten wir auch in diesem Fall (siehe Abb. 7) wie beim vorhergehenden über den ganzen Konzentrationsbereich eine beachtliche innere Schmierung: einer (auf 1 Mol Mischung bezogenen) maximalen Volumenaufweitung von 6°/₀₀ entspricht bei 6° C eine Herabsetzung des molaren Viscositätskoeffizienten um mehr als 20% entsprechend einem Wert von 0·2 für den die Güte der Schmierung messenden Schmierkoeffizienten[1]).

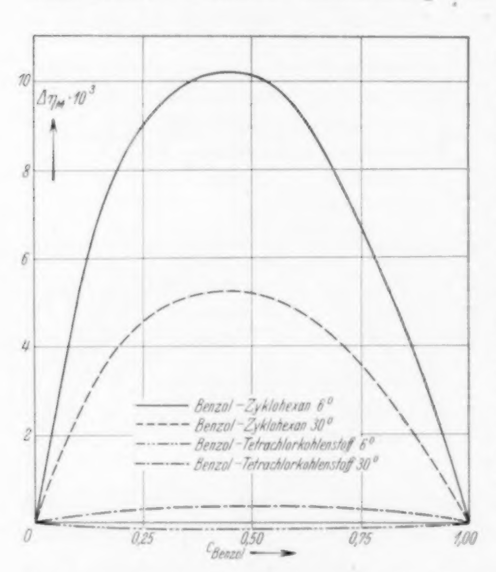


Abb. 7. Benzol in Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff.

In noch stärkerem Maße als durch die Beimischung von Cyclohexanmolekülen sollte die „Schichtenpackung" der Benzolmoleküle durch Beimischung der annähernd kugelförmigen Tetrachlorkohlenstoff-Moleküle gestört werden. Andererseits wissen wir aus Messungen der Raumbeanspruchung, der Mischungswärmen und der Orientierungspolarisation, daß polare Gruppen mit den stark anisotrop polarisierbaren Benzolmolekülen in starke Wechselwirkung treten. Wechselwirkungen ähnlicher Art bestehen auch zwischen den starken Partialdipolen der insgesamt dipolfreien Tetrachlorkohlenstoff-Moleküle und den Benzolmolekülen. Der im Sinne einer Schmierung wirkenden Aufhebung der Ordnung der Benzolmoleküle wirkt so

[1]) Auf die in solchen Systemen bestehende Schmierung wies bereits J. L. Snoek (Physik. Z. **35** (1934) 911) hin.

eine auf dieser Wechselwirkung beruhende Solvatation entgegen, die ihrerseits, bestände sie alleine, entsprechend dem zweiten auf S. 337 behandelten Fall, eine innere Bremsung hervorrufen sollte. Dem entspricht es, wenn die Messungen (siehe Abb. 7) zeigen, daß die innere Schmierung, die beim System Benzol-Cyclohexan recht beachtlich ist, hier wesentlich geringere Werte erreicht[1]).

Die innere Schmierung, die wir bei den Flüssigkeitspaaren Äthanol-Cyclohexan und Benzol-Cyclohexan beobachten, beruht also offenbar darauf, daß zwischen den Alkoholmolekülen und zwischen den Benzolmolekülen bestehende Bindungen durch den Zusatz von Cyclohexan in mit zunehmender Verdünnung steigendem Maße gelockert oder aufgehoben werden, ohne daß dafür neue Bindungen gleicher Stärke zwischen den Alkoholmolekülen bzw. Benzolmolekülen und den dipolfreien, schwer polarisierbaren Molekülen des gesättigten Kohlenwasserstoffes geknüpft würden. Ein weiterer Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte auf Impulsleitung und innere Schmierung muß nun dann hervortreten, wenn wir etwa den gleichen Alkohol in Mischung mit verschiedenen, mit dem Alkohol nicht in stöchiometrischen Mengenverhältnissen assoziierenden, dipolfreien Stoffen untersuchen, die aber — anders als das Cyclohexan — mit dem Alkohol in stärkere Wechselwirkung treten können. Der Übergang zu solchen Mischungspartnern bedeutet, daß einmal die Assoziation beim Verdünnen des Alkohols früher einsetzt und daß andererseits die Alkoholmoleküle stärker solvatisiert werden. Aus Messungen der Orientierungspolarisation, der Mischungswärmen und der Raumbeanspruchung wissen wir weiter, daß die Wechselwirkung mit dem Alkohol in der Reihe Cyclohexan—Hexan—Schwefelkohlenstoff—Benzol—Dioxan zunimmt. Diese zur Solvatation führende Wechselwirkung hat, wie die unseren früheren Untersuchungen entnommene Abb. 8a zeigt[2]), zur Folge, daß die mit der Entassoziation des Alkohols verknüpfte *vermehrte* Raumbeanspruchung in der genannten Reihenfolge zunehmend durch die mit der Solvatation verbundene *Raumersparnis* kompensiert und (im Bereich größerer Alkoholkonzentrationen) teilweise überkompensiert wird.

[1]) Bei 6° ergibt sich sogar insgesamt eine Bremsung. Doch ist diese überwiegend auf den Einfluß der Volumverschiedenheiten nach Gleichung (7) zurückzuführen. Berücksichtigt man diese, so bleibt auch bei 6° noch eine schwache Schmierung bestehen.

[2]) Als Ordinaten sind hier ebenso wie in den Abb. 9a, 11b und 12a die Abweichungen ΔV_{M12} der beobachteten von den in einfacher Additivität errechneten Molvolumina V_{M12} (pro Mol Mischung) aufgetragen.

Betrachten wir nun die innere Schmierung, die in Gemischen von Äthanol mit eben diesen Flüssigkeiten auftritt, so erkennen wir (siehe Abb. 8b), daß in Bereichen mittlerer Alkoholkonzentration ein in der gleichen Reihenfolge liegender Einfluß des Mischungspartners besteht: die innere Schmierung nimmt in der Reihenfolge Cyclohexan — Schwefelkohlenstoff — Benzol — Dioxan zu. Wir haben das so zu verstehen, daß hier die mit der stärkeren Solvatation verbundene stärkere entassoziierende Kraft — anders als bei der Raumbeanspruchung — die Wirkung der Solvatation übertrifft, so daß der Übergang zu Lösungsmitteln, die mit dem Alkohol in stärkere Wechselwirkung treten, den Übergang zu größerer innerer Schmierung bedeutet. Des weiteren bedeutet Übergang zu Lösungsmitteln größerer entassoziierender Kraft aber, wie gesagt, daß die Aufhebung bestehender Lockerstellen und damit eine innere Schmierung, wenn man vom reinen Alkohol ausgeht, um so früher einsetzt, je größer die entassoziierende Kraft ist. Tatsächlich zeigt denn die Abb. 8b, daß das Maximum der inneren Schmierung, das beim Paar Äthanol-Cyclohexan stark nach der Seite kleiner Alkoholkonzentrationen verlagert ist, in eben der genannten Reihenfolge nach großen Alkoholkonzentrationen hin verschoben ist, so daß beim Paar Äthanol-Dioxan die Kurve im umgekehrten Sinne asymmetrisch erscheint wie beim Paar Äthanol-Cyclohexan. Aus der Untersuchung der Mischungswärmen wissen wir weiter[1]), daß die Entassoziation des Alkohols in Benzol und Dioxan bei einer Konzentration von 0·08 Mol/Liter (entsprechend 1500 mm Gasdruck) bereits praktisch vollständig ist, während in Cyclohexan der gleiche Zustand erst bei einer Konzentration von 0·01 Mol

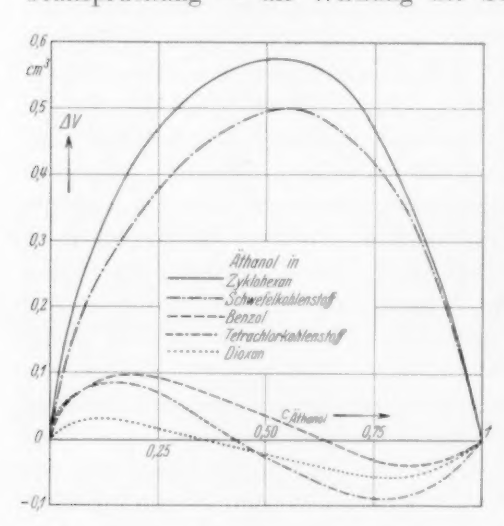


Abb. 8a. Änderung der Raumbeanspruchung von Äthanol (30° C) (in cm³/Mol Mischung).

[1]) Siehe Wolf, Frahm und Harms, loc. cit.

Alkohol im Liter (entsprechend 170 mm Gasdruck) erreicht wird. Das Verdünnen von 0·08 auf 0·01 Mol Alkohol im Liter sollte danach für das Paar Äthanol-Cyclohexan noch in höherem Maße mit der Schaffung neuer Lockerstellen verbunden sein als für das Paar Äthanol-Benzol oder Äthanol-Dioxan, und in der Tat zeigen unsere Beobachtungen (siehe Abb. 6 und 8b), daß im Bereich kleiner Alkoholkonzentrationen — anders als bei mittleren Konzentrationen — die innere Schmierung im Paar Äthanol-Cyclohexan diejenige der anderen Gemische übertrifft. Wenn aber die mit Schaffung neuer Lockerstellen verbundene Entassoziation bei Verwendung von Cyclohexan als Mischungspartner im Vergleich zu den anderen Flüssigkeiten erst bei verhältnismäßig kleinen Konzentrationen stark einsetzt, so würde man unter Umständen erwarten, daß die bei mittleren Konzentrationen beobachtete stärkere Schmierung durch Lösungsmittel stärkerer entassoziierender Kraft bei diesem auch schon bei großen Alkoholkonzentrationen beobachtet würde, während, wie Abb. 8b zeigt, oberhalb des Molenbruches 0·9 nur noch Dioxan das Cyclohexan übertrifft, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen hinter dem Cyclohexan zurückbleiben. Aber auch hier gibt die Verknüpfung mit den Beobachtungen der Orientierungspolarisation und der Raumbeanspruchung volle Klarheit: mit der stärker entassoziierenden Kraft ist auch die stärkere Solvatation verbunden, und wenn dann, wie das bei Benzol und Schwefelkohlenstoff zum Unterschied von Dioxan zutrifft, die Entassoziation bei großen Konzentrationen doch noch recht unvoll-

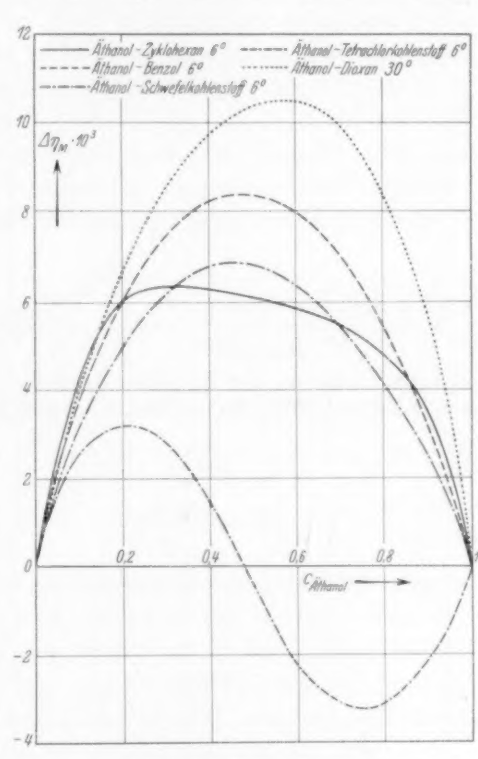


Abb. 8b. Äthanol (6° C).

ständig ist, so ist der Fall gegeben, wo der Einfluß der neue Bindungen schaffenden Solvatation, der mit Bremsung verbunden ist, neben dem „schmierenden“ Einfluß der Entassoziation so stark hervortreten kann, daß der schwächeren Entassoziation im Cyclohexan schließlich noch einmal insgesamt die stärkere Schmierung entsprechen kann. Dies ist, wie Abb. 6 zeigt, bei 6° der Fall, während bei 30°, da die Solvatation schneller mit der Temperatur zurückgeht (siehe Abschnitt b) als die Assoziation, auch bei den größten Konzentrationen die Schmierung im Benzol größer bleibt als im Cyclohexan.

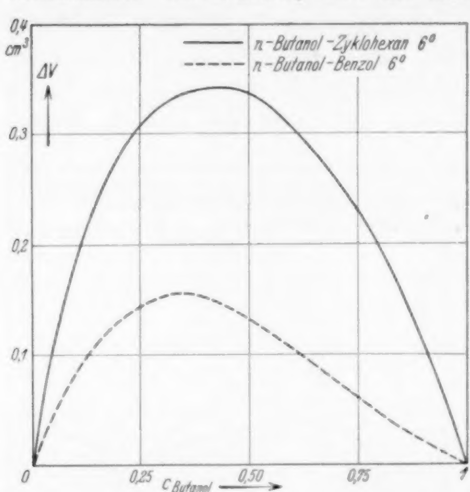


Abb. 9a. Änderung der Raumbeanspruchung von n-Butanol (6° C) (in cm³/Mol Mischung).

Betrachten wir als anderes Beispiel n-Butanol in Cyclohexan und in Benzol, so ergibt sich (siehe Abb. 9b) im groben das gleiche Bild wie bei Äthanol: Bei mittleren Konzentrationen übertrifft die Schmierung in Benzol diejenige in dem gesättigten Kohlenwasserstoff; das Maximum der $(\Delta\eta, c)$-Kurve ist auch hier im stärker solvatisierenden Lösungsmittel nach der Seite größerer Alkoholkonzentrationen verschoben. Doch gleicht, wenn wir auch Einzelheiten beiziehen, das Verhalten der Butanolge-

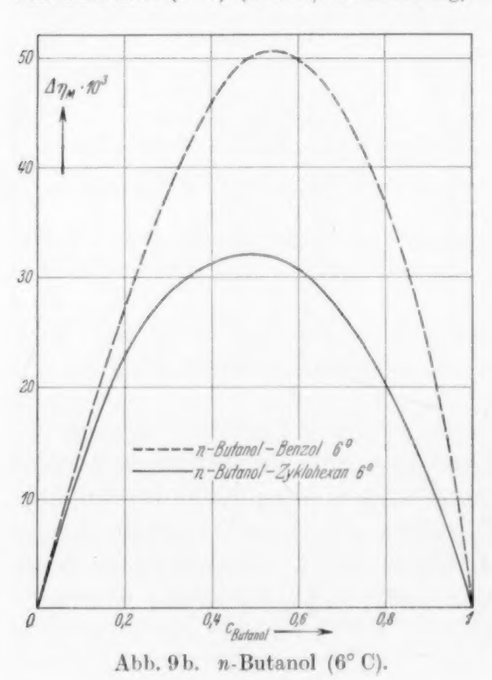


Abb. 9b. n-Butanol (6° C).

mische bei 6° mehr demjenigen der Äthanolgemische bei 30° als demjenigen bei 6°: Es fehlen die bei Äthanolgemischen bei 6° bei kleinen und großen Konzentrationen beobachteten Überschneidungen. Aber auch dieses Resultat schließt sich folgerichtig an unsere früheren Beobachtungen an. Im Butanol ist nämlich die die stärksten zwischenmolekularen Kraftwirkungen tätigende polare *OH*-Gruppe durch den großen Kohlenwasserstoffrest in ihrer Wirksamkeit behindert[1]); die *OH*-Gruppe im Butanol ist demzufolge weniger stark zur Eigenassoziation und zu der auf Induktionswirkungen beruhenden Solvatation[2]) befähigt wie Äthanol. Butanol verhält sich also, wie an anderen Eigenschaften bereits gezeigt wurde[3]), ähnlich wie Äthanol bei höheren Temperaturen; doch ist die Schmierung insgesamt hier besonders groß, da die mit wachsender Kettenlänge stärker hervortretende Wirkung der nicht spezifisch wirksamen Dispersionskräfte ähnlich wirkt wie bei konstanter Kettenlänge der Übergang zu Lösungsmitteln stärker entassoziierender Kraft. Diese mit wachsender Molekülgröße zunehmende Fähigkeit zur Betätigung von Dispersionskräften gleicht weiter den Unterschied im Verhalten gegenüber Cyclohexan und gegenüber Benzol auch noch teilweise aus, woraus dann das Zurücktreten der bei Äthanol bei 6° noch zu beobachtenden Einzelheiten folgt. Wie schließlich dort, wo die starke Wirkung der *OH*-Gruppe fehlt, die innere Schmierung kleiner wird, zeige schließlich ein Vergleich von Aceton mit Äthanol (Abb. 10 neben Abb. 6).

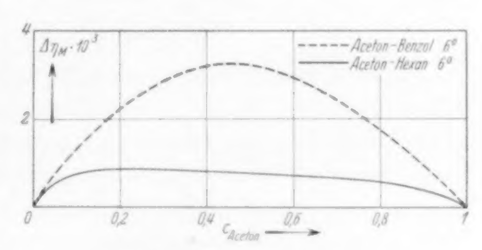


Abb. 10. Aceton (6° C).

So führt denn die Verknüpfung der inneren Schmierung mit der assoziierenden und solvatisierenden Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte alle Einzelheiten

[1]) Weiteres über den Einfluß sterischer Faktoren auf die innere Schmierung siehe weiter unten (Abschnitt c). [2]) Sterische Einflüsse machen sich, wie wir ebenfalls früher schon zeigen konnten (K. L. Wolf, K. Wehage und H. Pahlke, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1; Wolf, Frahm und Harms, loc. cit.), der Solvatation gegenüber hier stärker bemerkbar als gegenüber der Assoziation. Das kommt unter anderem darin zum Ausdruck, daß die bei Äthanol—Benzol bei großen Alkoholkonzentrationen beobachtete Volumeinsparung (siehe Abb. 8a) bei Butanol über den ganzen Bereich einer Zunahme der Raumbeanspruchung (siehe Abb. 9a) Platz macht. [3]) Siehe Wolf, Frahm und Harms, loc. cit.

der Beobachtung auf Art und Grad des molekularen Ordnungszustandes zurück, und es bleibt uns nur noch, das Paar Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff zu betrachten. Bei der Verwendung von Cyclohexan als Mischungspartner zeigen sich nun sowohl bei der Raumbeanspruchung (s. Abb. 8b) wie insbesondere bei der Mischungswärme Sondererscheinungen, von denen wir nur die eine erwähnen wollen, daß im Tetrachlorkohlenstoff trotz seiner stärker entassoziierenden Kraft die Verdünnungswärmen auch bei den kleinsten Alkoholkonzentrationen — anders wie etwa bei Benzol — noch nicht gleich Null werden. Dieses Verhalten ist wohl darauf zurückzuführen, daß der Tetrachlorkohlenstoff mit seinen starken Partialdipolen mit dem Alkohol (zum Unterschied von der solvatisierenden Wirkung des Benzols) in eine zu einer Art von Molekülverbindungen führende Wechselwirkung tritt. Das bedeutet aber, daß zwischen Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff verhältnismäßig feste Bindungen geknüpft werden. Wenn dann bei großen Alkoholkonzentrationen deren Einfluß das mit der Entassoziation des Alkohols verbundene Verschwinden von vor dem Mischen im Alkohol vorhandenen impulsleitenden zwischenmolekularen Bindungen übertrifft, dann ergibt sich der in Abb. 8b dargestellte Gang der inneren Schmierung mit der Konzentration.

b) Temperaturabhängigkeit.

Während die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung auf Grund des für alle Flüssigkeiten bestehenden Zusammenhanges zwischen Impulsleitung, Lockerstellen und zwischenmolekularen Kräften oben einheitlich dahingehend beantwortet werden konnte, daß parallel mit der durch Temperaturerhöhung bedingten Vergrößerung der Raumbeanspruchung und der mit zunehmender Temperatur geringer werdenden Wirkung der Richt- und Induktionskräfte allgemein eine Schwächung der molekularen Verkettung und damit eine Herabsetzung der inneren Reibung stattfinden müsse, erfordert die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der inneren Schmierung ein spezielleres Eingehen auf Einzelheiten hinsichtlich der Abhängigkeit des Ordnungszustandes der Moleküle von der Temperatur. Den molekularen Zustand unserer Flüssigkeiten können wir, da (zum mindesten bei den niedrigeren unserer Meßtemperaturen) der Zustand molekularer „Mischung" in keinem der untersuchten Fälle hinreichend erreicht ist, in keinem dieser Fälle wie einen Zustand völliger Unordnung der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle behandeln. Erhöhung der Temperatur wirkt dementsprechend bei den von uns untersuchten Flüssigkeiten immer im Sinne einer Annäherung an den Zustand größerer Unordnung, d. h. im Sinne sowohl einer Abschwächung der Assoziation wie der Solvatation. Da weiter die Unterscheidung der Assoziation und Solvatation dadurch gegeben ist, daß einer starken, im wesentlichen auf Richtkräften beruhenden Bindung die Assoziation, einer mehr lockeren, nicht zu stöchiometri-

schen Komplexen führenden Bindung die Solvatation zugeordnet ist, wird bei Zimmertemperatur die Solvatation noch jeweils stärker auf Temperaturänderungen ansprechen als die einer stärkeren Bindung zugeordnete Assoziation, so daß eine gleich große Temperaturänderung sich bei den Temperaturen, auf die sich unsere Messungen beziehen, auf die mit der Solvatation verbundenen Erscheinungen immer stärker auswirken muß als auf die mit Assoziation verknüpften Erscheinungen. Andererseits haben — und das wird oft nicht hinreichend bedacht — Änderungen der Assoziations- und Solvatationsverhältnisse hinsichtlich der verschiedenen makroskopischen Eigenschaften der Flüssigkeitsgemische ganz unterschiedliche und nicht einfach aufeinander beziehbare Gewichte[1]). So geht beispielsweise in die Dichte die mit Assoziation und Solvatation gekoppelte Änderung der Raumbeanspruchung, in die Mischungs- und Verdünnungswärmen die zugehörige Wechselwirkungsenergie, in die Molekularpolarisation oder mit anderen Worten in die Dielektrizitätskonstante die Änderung von Art und Zahl polarer Moleküle und Übermoleküle und schließlich in die innere Reibung die Änderung von Zahl und Art der Lockerstellen ein, und diese verschiedenen, die makroskopischen Eigenschaften bestimmenden Größen sind ihrerseits jede wieder in anderer Weise und in verschiedener Stärke teils mehr von der Solvatation, teils mehr von der Assoziation bestimmt. Wie sich das im einzelnen in der Temperaturabhängigkeit der gerade genannten Eigenschaften auswirkt, zeigt die Gegenüberstellung der in den Abb. 11a bis c gegebenen Zusammenstellung:

Die in Abb. 11a dargestellte Temperaturabhängigkeit der auf 1 g-Mol Alkohol (d. h. N_L Einfachmoleküle) bezogenen Orientierungspolarisation P' von mit Benzol gemischtem Alkohol zeigt in ein-

[1]) Behauptungen, die etwa besagen, daß zugleich mit einer beim Mischen zweier Flüssigkeiten auftretenden Volumaufweitung bzw. Volumeinsparung immer eine Herabsetzung bzw. Vergrößerung der inneren Reibung (d. h. eine Schmierung bzw. Bremsung) auftreten müsse, sind deshalb falsch und entbehren der experimentellen und theoretischen Grundlage. Versuche, solche Aussagen zur Grundlage einer formelmäßigen Darstellung über den Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Temperatur, Druck oder Konzentration zu machen, wie man das seit langem immer wieder versucht hat (siehe unter vielen anderen Spells, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 530), blieben denn auch bis heute letztlich immer ohne Erfolg. — Speziell den Zusammenhang, der zwischen Volumänderung und innerer Reibung notwendig besteht, bezeichnet der Übergang von Gleichung (7) zu Gleichung (8).

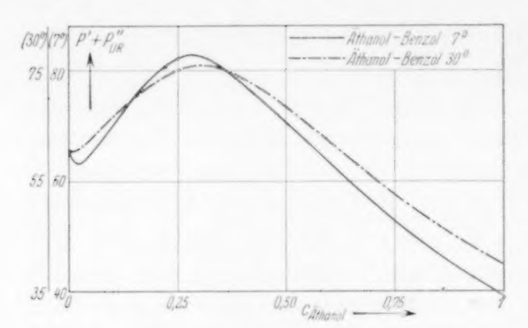


Abb. 11a. Orientierungspolarisation von Äthanol in Benzol (7° und 30° C).

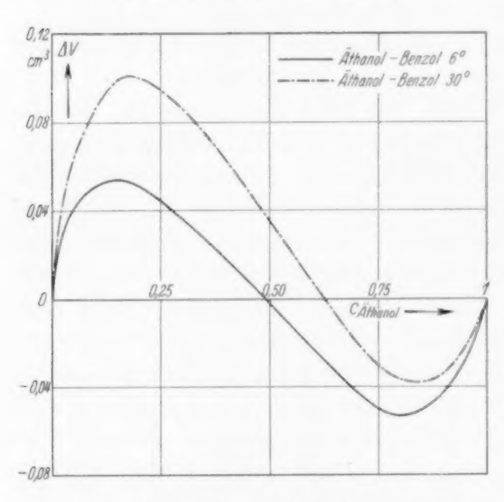


Abb. 11b. Änderung der Raumbeanspruchung von Äthanol in Benzol (6° und 30° C).

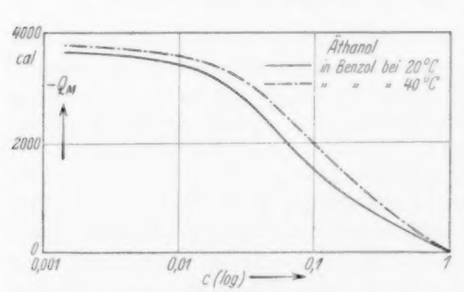


Abb. 11c. Mischungswärmen von Äthanol in Benzol (20° und 40° C).

fachster Weise, wie mit zunehmender Temperatur unter Annäherung an den Zustand der einfach molekularen „Mischung“ sowohl die polare wie die unpolare Assoziation zurückgehen[1]). Gibt so die Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation Aufschluß über die Temperaturempfindlichkeit der Beständigkeit der Alkoholübermoleküle, d. h. der Assoziation, so sehen wir den Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Solvatation am eindruckvollsten in der Temperaturabhängigkeit der Raumbeanspruchung beim gleichen Flüssigkeitspaar. Trotz der mit Verdünnung des Alkohols immer verbundenen Entassoziation der Alkoholübermoleküle und einer damit verbundenen vermehrten Raumbeanspruchung wird sowohl bei 6° wie auch bei 30° infolge der zwischen Benzol- und Alkoholmolekülen bestehenden Solvatation, wie Abb. 11b zeigt, über weite Konzentrations-

[1]) Genauere Erörterung der Temperaturabhängigkeit der in den Abb. 11a bis c dargestellten Verhältnisse siehe bei Wolf, Frahm und Harms, loc. cit.

bereiche insgesamt Raum erspart; hinsichtlich der Raumbeanspruchung wiegt also der Einfluß der Assoziation geringer als derjenige der Solvatation, deren hohe Temperaturempfindlichkeit in der verhältnismäßig starken Abnahme der Volumkontraktionen mit zunehmender Temperatur deutlich hervortreten kann (siehe die Abnahme des Betrages der Raumeinsparung und die Verengung des Bereiches negativer ΔV bei der höheren Temperatur in Abb. 8b). In die Mischungswärme Q geht der gegenüber der wärmeliefernden Solvatation mit Wärmeaufwand ablaufende elementare Entassoziationsprozeß

$$(\text{Alkohol})_2 \rightarrow 2\ \text{Alkohol}$$

entscheidender ein als die Solvatation. Deshalb wird beim Mischen von Äthanol mit Benzol insgesamt Wärme verbraucht (negative Mischungswärme in Abb. 11c); in der Temperaturabhängigkeit tritt indes auch hier (bei Zimmertemperatur) wieder die Änderung der Solvatation stärker hervor.

Bei der inneren Schmierung wirken nun, wie bei den Mischungswärmen, Solvatation und Entassoziation einander entgegen. Wo nun die mit positiver Schmierung verbundene Entassoziation die innere Schmierung allein oder überwiegend bestimmt, beobachten wir (siehe das Paar Äthanol-Cyclohexan in Abb. 6) entsprechend dem bei höherer Temperatur geringeren Assoziationsgrad, Abnahme der inneren Schmierung; des weiteren besteht hier, da bei der höheren Temperatur die Entassoziation bereits bei geringerer Verdünnung vollständig wird, eine mit der Temperatur gehende Verschiebung des Maximums der inneren Schmierung zu größeren Konzentrationen der assoziierenden Substanz (siehe Abb. 6). Wo andererseits, wie bei Methanol-Tetrachlorkohlenstoff (siehe Abb. 12a, wo der starke Einfluß der Solvatation in einem breiten Bereich der Volumenersparnis hervortritt) oder Methanol-Benzol die Solvatation überwiegt, beobachten wir mit zunehmender Temperatur ebenso folgerichtig eine Abnahme der inneren Bremsung (siehe Abb. 12b). Noch etwas anders als bei den genannten Beispielen liegen schließlich die Verhältnisse bei dem Flüssigkeitspaar Äthanol-Benzol: Hier tritt zwar bei 6° und 30° über alle Konzentrationen positive innere Schmierung auf; doch besteht, wie die Betrachtung der Raumbeanspruchung zeigt (siehe Abb. 11b), bei größeren Alkoholkonzentrationen ein starker Einfluß der Solvatation, der in der inneren Schmierung — anders als in den ΔV — durch den stärkeren Einfluß der Assoziation über-

deckt ist. In der Temperaturabhängigkeit der inneren Schmierung kommt dieser versteckte Einfluß der temperaturempfindlicheren Solvatation indes wieder deutlich hervor: Bei großen Alkoholkonzentrationen nimmt die innere Schmierung (in Benzol) mit wachsender Temperatur langsamer ab als bei dem geringere Solvatationseinflüsse einschließenden Paar Äthanol-Cyclohexan; die mit wachsender Temperatur infolge abnehmender Assoziationsstärke genau so wie bei Äthanol-Cyclohexan bedingte Verminderung der inneren Schmierung wird hier durch die verhältnismäßig stärkere Verminderung des unter der Schmierung verdeckt liegenden Bremsanteiles teilweise wieder rückgängig gemacht, woraus sich die gegenüber dem anderen Flüssigkeitspaar im Bereich großer Alkoholkonzentrationen geringere Abnahme der Schmierung ergibt. Hieraus eben folgt dann schließlich, worauf schon unter Abschnitt a hingewiesen wurde, daß das Überschneiden der Äthanolkurven, das bei 6° beobachtet wird, bei 30° bereits nicht mehr stattfindet.

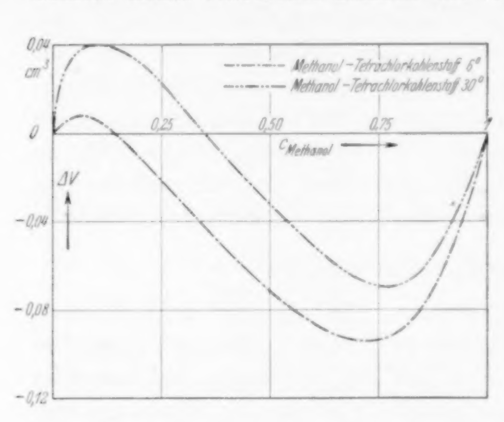


Abb. 12a. Änderung der Raumbeanspruchung von Methanol in Tetrachlorkohlenstoff (6° und 30° C).

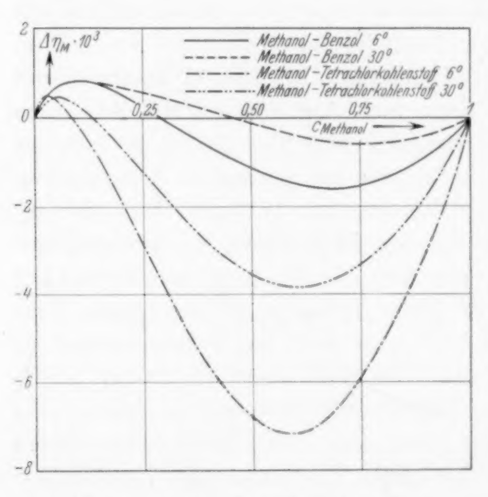


Abb. 12b. Methanol in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff (6° und 30° C).

Beim Paar Benzol-Cyclohexan, wo das Verdünnen des Benzols mit Cyclohexan (analog wie bei dem Paar Äthanol-Cyclohexan) fast ausschließlich mit einer Aufhebung von bestehenden zwischen-

molekularen Bindungen zwischen den Benzolmolekülen verbunden ist, beobachten wir (siehe Abb. 7) ebenso wie dort über den ganzen Bereich abnehmende Schmierung; die Tatsache, daß die durch den Cyclohexanzusatz gelösten Bindungen beim Benzol weniger fest sind als beim Äthanol, kommt hier darin, daß die Abnahme der Schmierung mit der Temperatur wesentlich stärker ist als beim Äthanol-Cyclohexan, schön zum Ausdruck[1]).

c) Einfluß des sterischen Baues.

Assoziation sowohl wie Solvatation sind in den Flüssigkeitsgemischen, die als Bestandteil einen niederen Alkohol enthalten, infolge der von der polaren und leicht zugänglichen (kleinen) *OH*-Gruppe ausgehenden Wirkungen verhältnismäßig stark ausgeprägt. Beim Übergang zu höheren Alkoholen wird infolge der von dem unpolaren Kohlenwasserstoffrest ausgeübten Schutzwirkung der Einfluß der *OH*-Gruppe mit wachsender Länge des Kohlenwasserstoffrestes allmählich schwächer, während umgekehrt die zwischen den unpolaren Molekülteilen bestehenden nichtspezifischen (Dispersions-) Kräfte an Wirkung gewinnen. Das bedeutet, daß bei sonst gleichen Bedingungen die Alkohole mit wachsender Kettenlänge dem entassoziierenden und solvatisierenden Zugriff der dipolfreien Lösungsmittel teils stärker teils schwächer[2]) ausgesetzt sind. Der Übergang zu höheren Alkoholen wirkt in Cyclohexan ähnlich wie beim gleichen Alkohol der Übergang zu stärker solvatisierenden Lösungsmitteln. Dementsprechend beobachteten wir an Mischungen der homologen Alkohole mit Cyclohexan (siehe Abb. 13 und 14), daß — ganz ebenso wie das bei Lösungen von Äthanol mit wachsender entassoziierender

[1]) Benzol-Tetrachlorkohlenstoff ist hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit an Hand der in Abb. 7 gegebenen Daten nicht zu behandeln, da hier bei 6° der reine, durch (7) und (8) gefaßte Einfluß der Verschiedenheit der Molvolumina ausnahmsweise groß ist, so daß erst die auf (8) reduzierten Δr_M-Werte eine Erörterung zulassen würden.

[2]) Siehe Wolf, Frahm und Harms, loc. cit. S. 275/76. Ausführlich wird die Abhängigkeit der Solvatationserscheinungen von der Länge der Kohlenwasserstoffkette von H. Frahm in seiner Würzburger Dissertation (1938) behandelt. Danach nimmt die Solvatation mit zunehmender Kettenlänge in der Reihe der homologen Alkohole zu, falls sie im wesentlichen auf der Wirkung von Dispersionskräften beruht (Beispiel: Cyclohexan); sie nimmt ab, falls sie vorwiegend auf die Wirkung von Richt- und Induktionskräften gestellt ist (Beispiele: Benzol, Dioxan, Tetrachlorkohlenstoff).

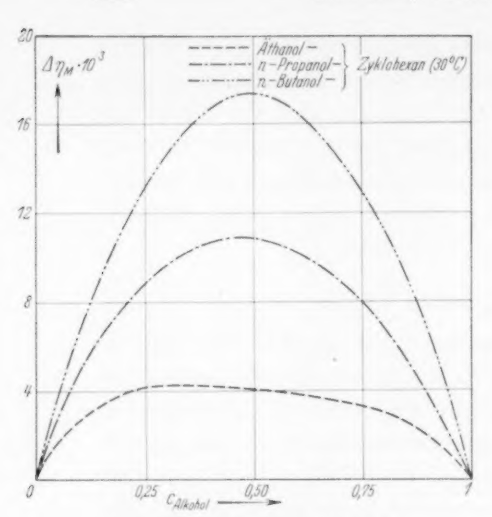


Abb. 13. Homologe Alkohole in Cyclohexan (30° C).

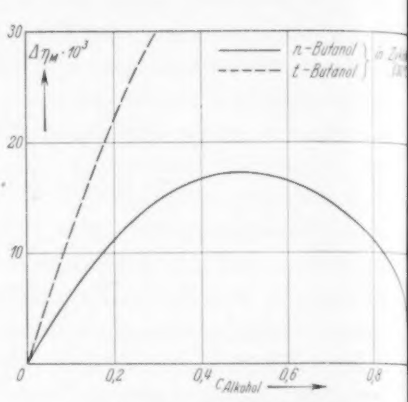


Abb. 14. Butanole in Cyclohexan (30° C).

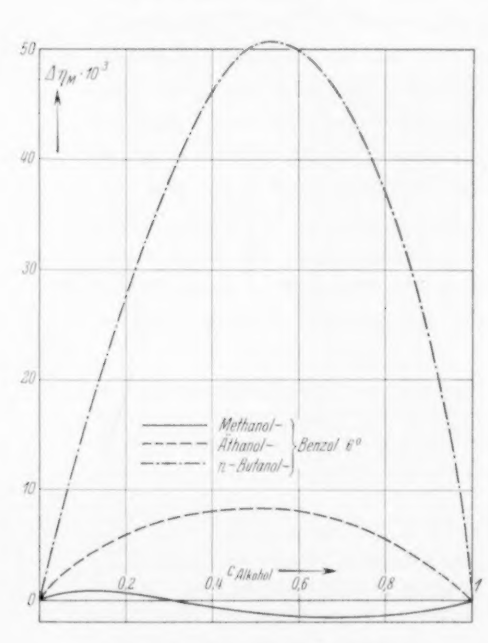


Abb. 15. Homologe Alkohole in Benzol (6° C).

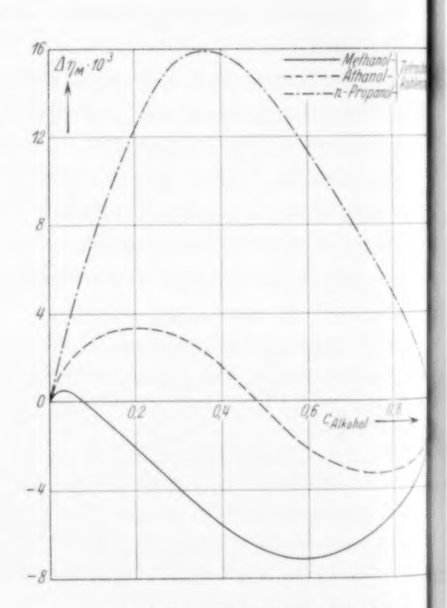


Abb. 16. Homologe Alkohole in Tetrachlorkohlenstoff (6° C).

Kraft des anderen Partners (siehe Abb. 6 und 9b) geschah — hier mit wachsender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffrestes die innere Schmierung größer wird und ihr größter Wert nach der Seite großer Alkoholkonzentrationen verschoben wird. Gehen wir jetzt wieder zu den die *OH*-Gruppe (offenbar infolge von Induktionskräften) stärker solvatisierenden Lösungsmitteln Benzol und Tetrachlorkohlenstoff über (siehe Abb. 15 und 16), so bleibt dieses Bild im groben erhalten und wir sehen, daß etwa beim *n*-Butanol unbeschadet der nur geringfügigen Aufweitung des Molvolumens (siehe Abb. 9a) der Mischung infolge der Entassoziation (die Änderung der Raumbeanspruchung erreicht hier maximal nur $2^0/_{00}$) eine innere Schmierung erreicht wird, die dem verhältnismäßig großen Schmierkoeffizienten von 0·4 entspricht. Hier bei diesen stärker solvatisierenden Mischungspartnern tritt dann aber neben dem Einfluß des sterischen Baues auf die Assoziation, ganz so wie wir das früher auch bei den Mischungswärmen beobachteten, auch der sterische Einfluß auf die neue Bindungen schaffende Wechselwirkung der *OH*-Gruppe mit den durch diese leicht beeinflußbaren Molekülen des anderen Partners hervor. Wir hatten bereits früher darauf hingewiesen, daß diese Wechselwirkung beim Methanol— Benzol sich in Bereichen großer Alkoholkonzentration in einer inneren Bremsung äußert. Die Abb. 15 zeigt weiter, daß bereits die verhältnismäßig geringe sterische Änderung, welche der Übergang zu Äthanol bedeutet, hier zwar noch nicht in der Raumbeanspruchung (siehe Abb. 8b), wohl aber in der inneren Schmierung den Einfluß der Solvatation, der im Methanol noch deutlich in einen Bereich der Bremsung hervortritt, bereits ganz verschwinden läßt[1]). Bei Mischungen mit Tetrachlorkohlenstoff, wo nach Abb. 8a auch in der Raumbeanspruchung der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den artengleichen Molekülen noch stärker hervortritt, dringt er entsprechend auch in der inneren Reibung stärker durch, so daß selbst (siehe Abb. 16) bei Propanol sein Einfluß auch in der inneren Schmierung noch zu spüren ist. Im ganzen bleibt aber hier, auch bei Beachtung der beim Übergang von Gleichung (5) zu (8) noch anzubringenden Änderungen (siehe die Abb. 5d und e), das gleiche Bild erhalten wie bei den Mischungen der homologen Alkohole mit Benzol.

[1]) Bei Alkoholen mit sehr langer Kohlenwasserstoffkette tritt die begünstigte Solvatationsbildung durch Benzol, da die *OH*-Gruppe völlig „untertaucht", zurück.

d) Schlußbemerkung.

Geben so diese Untersuchungen, die im wesentlichen an Systemen ausgeführt wurden, die Alkohole als einen Bestandteil enthalten, bereits ein volles Bild davon, wie durch Mischen von Flüssigkeiten innere Schmierung erreicht werden kann, so bedarf die eingangs gestellte Frage, wie man bei bestimmten Anforderungen an andere Eigenschaften Flüssigkeiten bestimmter Zähigkeit herstellen könne, indes noch der Ausdehnung der Untersuchungen auf noch stärker polare Stoffe (Glykol, Glycerin und dergleichen) wie auch auf solche Stoffe, welche — wie Aceton — nicht das die Alkohole charakterisierende Bestreben zu stöchiometrischer Assoziation zeigen. Über derartige Versuche soll später berichtet werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für weitgehende Unterstützung.

Die Lösungsspektren von wichtigeren Säuren der Elemente der Schwefelgruppe[1]).

Von

H. Ley und **E. König.**

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 9. 38.)

Die Ungültigkeit des Gesetzes von Beer für verdünnte Lösungen der schwefligen Säure konnte durch die Annahme erklärt werden, daß die Absorption im wesentlichen durch die mehr oder weniger hydratisierten Moleküle SO_2 bedingt wird. Die Beeinflussung der Absorption wässeriger SO_2-Lösungen durch H^+-Ionen und Neutralsalz wird untersucht. Das bei Ausschluß von Luft dargestellte Bisulfition absorbiert in Übereinstimmung mit Albu und Goldfinger gering und kontinuierlich und schwächer als Sulfition. Die Anionen der Sulfonsäuren zeigen geringe kontinuierliche Absorption, ebenso die der Dithionsäure. Einige Säuren und Salze des vier- und sechswertigen Selens und Tellurs werden absorptiometrisch untersucht.

Vorliegende Arbeit, eine Fortsetzung früherer Untersuchungen[2]), beschäftigt sich mit der Messung von Absorptionsspektren einiger Säuren des Schwefels, besonders der schwefligen Säure und ihrer Salze; auch wurden im Anschluß daran Säuren des Selens und Tellurs in den Kreis der Untersuchung gezogen. Über die Absorptionsspektren der Bisulfite herrscht noch nicht völlige Klarheit: die Arbeiten von Lorenz und Samuel[3]) sowie von Albu und Goldfinger[4]) kommen zu entgegengesetzten Resultaten; während erstere intensive Selektivabsorption mit einem Hauptmaximum bei 255 mμ finden, zeigt das Bisulfition nach Albu und Goldfinger nur Endabsorption, die jenseits 230 mμ liegt. Da die Mehrzahl der bisher veröffentlichten Untersuchungen qualitative Grenzabsorptionsmessungen bis zur ungefähren Wellenlänge 220 mμ enthalten, haben wir die Messungen erneut in Angriff genommen und sie meist bis 180 mμ durchgeführt.

---

[1]) D 6. Diese Arbeit bildet den wesentlichen Inhalt einer bei der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster eingereichten Doktordissertation. [2]) H. Ley und B. Arends, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 311. [3]) L. Lorenz und R. Samuel, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 219. [4]) H. W. Albu und P. Goldfinger, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 338.

1. Schwefeldioxyd in verschiedenen Medien.

In wässeriger Lösung wurde Schwefeldioxyd in folgenden Konzentrationen untersucht: 0·00412, 0·00733, 0·0412, 0·1084, 0·2479, 0·394 mol. Die Extinktionskurven sind in Fig. 1 dargestellt, die

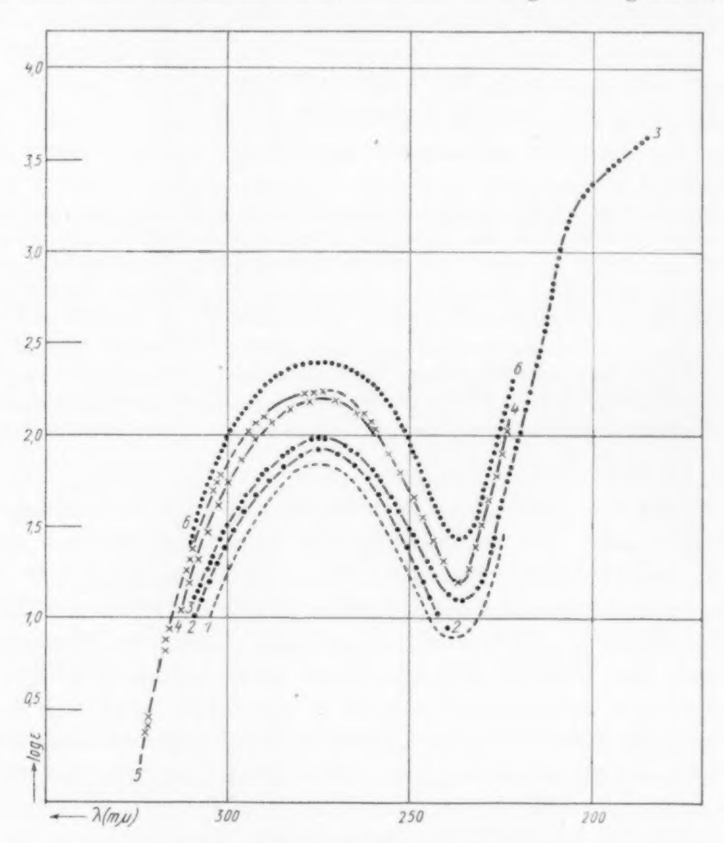


Fig. 1. Schwefeldioxyd in Wasser.

1 ------ 0·00412 mol.
2 -·-·-·- 0·005 mol.
3 -···-··· 0·00733 mol.
4 -×-×-× 0·0412 und 0·394 mol.
5 ---××× 0·2479 mol.
6 ········· 0·1084 mol.

Kurve für die 0·005 mol. Lösung, die sich unseren Messungen oberhalb 240 mμ gut einfügt, ist der Arbeit von Getman[1]) entnommen. Mit steigender Konzentration nimmt die Absorption zunächst zu bis zu

[1]) F. H. Getman, J. physic. Chem. **30** (1926) 266.

einem Grenzwert, der bei etwa 0·1 mol. liegt; mit Überschreitung dieser Konzentration findet wieder eine Abnahme der Absorption statt, die Kurven werden parallel nach unten verschoben. Mit Änderung der Konzentration erleidet die Lage des Absorptionsmaximums $\lambda = 2750$ Å keine merkliche Veränderung; die Ausdehnung der Versuche bis zur Wellenlänge etwa 180 mμ ergab kein Auftreten eines neuen Bandes.

Die auch von allen früheren Beobachtern festgestellte Ungültigkeit des BEERschen Gesetzes findet nun für die verdünnten Lösungen folgende Aufklärung: Die Dissoziationskonstanten der schwefligen Säure betragen nach KOLTHOFF[1]) $k_1 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ und $k_2 = 1 \cdot 10^{-2}$. Nehmen wir der hohen Dissoziationskonstanten in erster Stufe entsprechend an, daß im wässerigen Schwefeldioxyd nur Bisulfitionen vorhanden sind und daß ferner der undissoziierte Anteil aus mehr oder weniger hydratisiertem Schwefeldioxyd (SO_2, SO_2 n. H_2O) neben undissoziierter schwefliger Säure H_2SO_3 besteht, so können wir folgenden Gleichgewichtszustand annehmen, wobei wir zunächst davon absehen wollen, daß der Bestandteil H_2SO_3 auch noch in mehreren tautomeren Formen [$H \cdot SO_2 \cdot (OH)$, $OS \cdot (OH)_2$ u. a.] vorkommen kann:

$$\underset{c_a}{SO_2 \cdot H_2O} \overset{k_a}{\rightleftarrows} \underset{c_1}{H_2SO_3} \overset{k_e}{\rightleftarrows} \underset{c_2}{H^+ + HSO_3^-}.$$

Hier bedeuten:

c_a die Konzentration an gelöstem SO_2, das mehr oder weniger hydratisiert sein kann;

c_1 die Konzentration an undissoziierter Säure,

c_2 die Konzentration an Bisulfitionen,

k_a die „Umwandlungskonstante“, k_e die eigentliche Dissoziationskonstante; weiter möge k_0 die OSTWALDsche Konstante bedeuten.

Dann ist:

$$k_a = c_1 / c_a, \tag{1}$$

ferner:

$$k_e = c_2^2 / c_1 \quad \text{und} \quad k_e \cdot k_a = c_2^2 / c_a. \tag{2}$$

Zwischen den drei Konstanten gilt folgende Beziehung:

$$k_0 = \frac{k_e \cdot k_a}{1 + k_a}. \tag{2a}$$

[1]) J. M. KOLTHOFF, Z. anorg. allg. Chem. **109** (1920) 69.

Ist die Gesamtkonzentration an den verschiedenen Komponenten C, also $C = c_a + c_1 + c_2$, so folgt aus (1) und (2)

$$k_e \cdot \frac{(C - c_2)}{\alpha} = c_2^2, \tag{3}$$

wo $\alpha = 1 + 1/k_a$ gesetzt ist. Schließlich berechnet sich die Konzentration an Bisulfition aus (3):

$$c_2 = -\frac{k_e}{2\alpha} + \sqrt{\frac{k_e \cdot C}{\alpha} + \frac{k_e^2}{4\alpha^2}}. \tag{4}$$

Über das Verhältnis der Konzentration der undissoziierten Säure zu der des Dioxyds lassen sich ohne weiteres keine Aussagen machen; die extremen Fälle sind 1. $[H_2SO_3] = 0$, dann ist $k_a = 0$, $\alpha = \infty$, 2. $[SO_2] = 0$, woraus $k_a = \infty$ und $\alpha = 1$.

Für die HSO_3^--Konzentration ist ausschlaggebend die Größe der Ostwald-Konstanten. Da nach Gleichung (2a) $k_a/\alpha = k_0$, geht Gleichung (4) in:

$$c_2 = -\frac{k_0}{2} + \sqrt{k_0 C + \frac{k_0^2}{4}} \tag{5}$$

über. Macht man nun die Annahme, daß die HSO_3^--Ionen im mittleren Ultraviolett völlig durchlässig sind und daß die Konzentration an undissoziierter Säure H_2SO_3 in erster Annäherung zu vernachlässigen ist, so ist der einzig absorbierende Bestandteil das mehr oder weniger hydratisierte SO_2. Berechnet man nun mit Gleichung (5) bei verschiedenen Konzentrationen C den Gehalt an HSO_3^- und SO_2, so ergibt sich folgendes:

C (molar)	$[HSO_3^-]$ c_2	$[SO_2]$ c_a
0·00412	0·00343	0·00069
0·005	0·00404	0·00096
0·00733	0·00553	0·0018
0·0412	0·0192	0·022
0·1084	0·03518	0·07322
0·2479	0·05697	0·19093
0·394	0·05965	0·31435

Die in Fig. 1 benutzten ε-Werte sind durch folgende Gleichung definiert:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}.$$

I_0/I bedeutet das Verhältnis der Intensität des in die absorbierende Lösung von der Schichtdicke d cm eintretenden zu der des austretenden Lichtes; c bedeutet stets Mol/Liter. In den Ausdrücken für ε (Fig. 1, Kurve 1 bis 6) bedeutet c die Gesamtkonzentration an schwefeliger Säure C; wird nun für c die aus Gleichung (5) berechnete

Konzentration an $SO_2 = c_a$ gesetzt und die hiermit berechneten Molarextinktionen ε' genannt, so ergibt sich für letztere:

$$\log \varepsilon' = \log \varepsilon + \log C - \log c_a.$$

So berechnet sich z. B. für die Lösung $C = 0{\cdot}0412$ aus dem gefundenen Wert $\log \varepsilon = 1{\cdot}98$ (Wellenlänge 2935 und 2580 Å) $\log \varepsilon' = 2{\cdot}26$.

Es zeigt sich nun, daß die neuen ε'-Werte für eine gegebene Wellenlänge bis zur Konzentration etwa 0·1 ungefähr konstant sind, d. h. es ergibt sich die ungefähre Gültigkeit des Gesetzes von BEER.

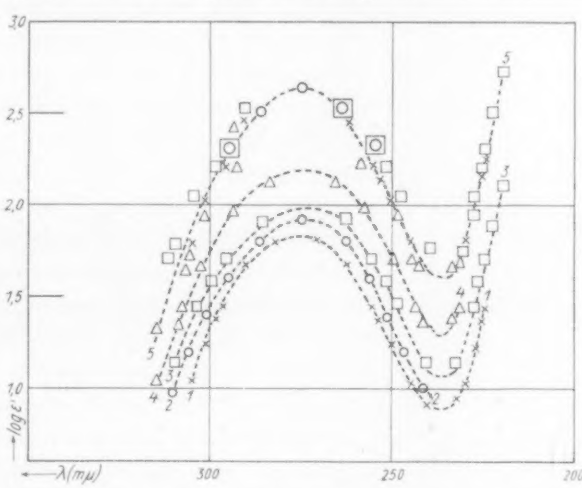


Fig. 2. Schwefeldioxyd in Wasser (die mit × ○ usw. bezeichneten Punkte sind direkt beobachtet).

1 ×××× 0·00412 mol.	*3* □□□ 0·00733 mol.
2 ○○○ 0·005 mol.	*4* △△△ 0·0412 mol.

5 berechnete Kurve.

Hierzu sei auf Fig. 2 verwiesen, in der Kurve 5 die aus den Einzelkurven 1 bis 4 berechnete Kurve darstellt, die der Gültigkeit des BEERschen Gesetzes entspricht[1]).

In konzentrierteren Lösungen, etwa von 0·1 mol. an, sind die Abweichungen beträchtlich, hier treten offenbar noch andere später zu erörternde Effekte auf, und die vereinfachenden Annahmen gelten nicht mehr.

[1]) Die nicht unbeträchtliche Streuung der Punkte der Kurve 5 wird wohl in erster Linie durch die Unsicherheit der Messungen bedingt; es wäre von Interesse, die Messungen mit einer genaueren, etwa lichtelektrischen Methode durchzuführen.

2. Schweflige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure und Sulfat.

Zur Untersuchung des Verhaltens der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasserstoffionen (H_2SO_4) wurde die Konzentration an jener konstant gehalten (0·0114 mol.), während die H_2SO_4-Konzentrationen 1·044, 0·522, 0·2088 und 0·1044 mol. betrugen. Wie Fig. 3 erkennen läßt, hat sich die Lage des Maximums nicht geändert. Ist bei Gegenwart von Schwefelsäure die Konzentration des nichtdissoziierten Bestandteiles, als den wir wieder das mehr oder weniger

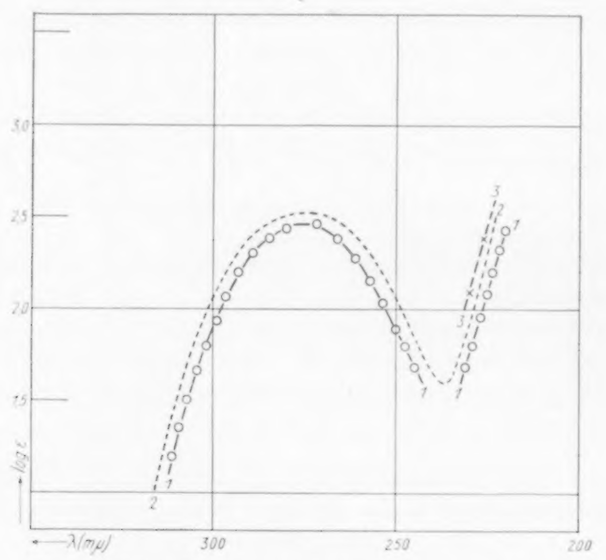


Fig. 3. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von H_2SO_4.

1 o-o-o 0·0114 mol. SO_2 in 0·1044 mol. H_2SO_4.
2 ------ 0·0114 mol. SO_2 in 0·2088 mol. H_2SO_4.
3 --×--× 0·0114 mol. SO_2 in 0·522 und 1·044 mol. H_2SO_4.

hydratisierte SO_2 annehmen wollen, c_1', die Konzentration der H^+- und HSO_3^--Ionen c_2', die Konzentration der aus der zugesetzten Schwefelsäure stammenden Wasserstoffionen C_{H^+}, so ist die Bisulfitionenkonzentration:

$$c_2' = -\frac{r}{2} + \sqrt{k_1 C_{H^+} + \frac{r^2}{2}},$$

wo $r = k_1 + C_{H^+}$ und C die Gesamtkonzentration $c_1' + c_2'$ bedeutet. C_{H^+} wurde aus den von Jellinek[1]) für Schwefelsäure angegebenen

[1]) K. Jellinek, Z. physik. Chem. **76** (1911) 257.

Werten abgeleitet (richtiger wäre es gewesen, statt der Konzentrationen Aktivitäten anzuführen). Die in Betracht kommenden Konzentrationen sind aus folgender Tabelle zu ersehen.

Konzentration des H_2SO_4 (m.)	1·044	0·522	0·2088	0·1044
C_{H^+}	0·89	0·48	0·224	0·16
c_2'	0·0002	0·00041	0·00076	0·0012
c_1'	0·0112	0·011	0·01064	0·0102

Wie Fig. 3 erkennen läßt, sind die Kurven für die 1·044 und 0·522 mol. Schwefelsäure identisch; die Methode ist nicht genau genug, um die geringen Differenzen im SO_2-Gehalt festzustellen; der Verlauf der Kurven ist der zu erwartende: mit Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration nehmen die ε-Werte zu. Auch größenordnungsmäßig ergibt sich für die Differenz der log ε-Werte (gemessen in der Nähe des Maximums der Kurven) für die SO_2-Konzentration in der konzentriertesten und verdünntesten Schwefelsäure ein richtiger Wert.

Weiter wurde untersucht, wie durch Zusatz eines Fremdelektrolyten die Absorption der schwefligen Säure geändert wird. Die Elektrolytlösung war eine 1 mol. Natriumsulfatlösung, die Konzentrationen an SO_2 betrugen 0·3242, 0·213, 0·0213 mol. Wie Fig. 4 ersehen läßt, wird die Form der Absorptionskurve der schwefligen Säure durch den Zusatz des Neutralsalzes nicht wesentlich geändert, das Band erfährt eine geringe Verschiebung nach Ultraviolett um ungefähr 50 Å, ferner eine deutliche Abnahme der Tiefe. Wahrscheinlich erklärt sich die Absorptionsänderung durch einen Deformationseffekt, der durch die elektrostatischen Felder der SO_4^{2-}-Ionen auf die SO_2-Moleküle in mehr oder weniger hydratisierter Form ausgeübt wird. Derartige Effekte sind besonders von Fajans[1]) zur Erklärung von Absorptionsänderungen herangezogen und von v. Halban und Ebert[2]) u. a. untersucht worden.

Die Absorptionskurve des in optisch reinem Hexan gelösten Schwefeldioxyds bestätigt Schaefers[3]) qualitativen Befund, daß für Lösungen in indifferenten Medien (Pentan, Chloroform) das Beersche Gesetz erfüllt ist. Es wurden zwei Lösungen von der Konzentration 0·137 und 0·0209 mol. in Hexan untersucht (Fig. 4), die gleiche Molekularextinktionen ergaben. Bemerkenswert ist, daß das

[1]) K. Fajans, Naturwiss. **11** (1923) 165. [2]) H. v. Halban und L. Ebert, Z. physik. Chem. **112** (1924) 321. [3]) K. Schaefer, Z. anorg. allg. Chem. **104** (1918) 212.

Absorptionsmaximum um ungefähr 150 Å gegenüber der wässerigen Lösung nach langen Wellen verschoben ist und daß ebenfalls ε_{max} in dem indifferenten Medium eine deutliche Verringerung erlitten hat. Möglicherweise hängt diese letzte Tatsache mit dem anfangs erwähnten Befund zusammen, daß oberhalb 0·1 mol. die Extinktionen des wässerigen Schwefeldioxyds wieder abnehmen. In Hexan ist

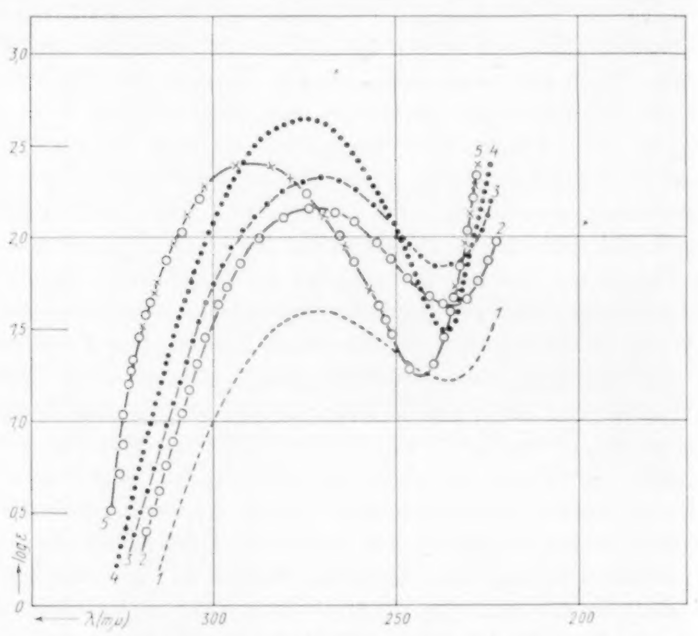


Fig. 4. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Na_2SO_4 in Wasser.

1 ------ 0·0213 mol. SO_2 in 1 mol. Na_2SO_4.
2 o-o-o 0·213 mol. SO_2 in 1 mol. Na_2SO_4.
3 -·-·-·- 0·3242 mol. SO_2 in 1 mol. Na_2SO_4.
4 ·········· berechnete Kurve für SO_2 in H_2O (siehe Fig. 2, Kurve 5).
5 SO_2 in Hexan ooo 0·137 mol. SO_2. ××× 0·0209 mol. SO_2.

der gelöste Stoff in nicht solvatisierter Form, d. h. ähnlich wie im Gaszustande enthalten; macht man nun die Annahme, daß in konzentrierten Lösungen $SO_2 \ldots H_2O$ mehr und mehr in einen dem anhydrischen ähnlichen Zustand mit schwächerer Absorption übergeht, so ist damit die Abnahme der ε-Werte in den konzentrierteren Lösungen qualitativ erklärt[1]).

[1]) Andere Erklärungsmöglichkeiten sollen später erörtert werden.

3. Natriumbisulfit

ist wiederholt Gegenstand von Absorptionsmessungen gewesen[1]); auf die Unstimmigkeit in den Messungen neuerer Autoren wurde schon einleitend hingewiesen. Die auf verschiedene Weise, durch Mischen von schwefliger Säure mit Natronlauge, durch Ansäuern verdünnter Na_2SO_3-Lösungen mit Schwefelsäure und Versetzen von Na_2SO_3-Lösungen mit schwefliger Säure ohne besondere Vorsicht hergestellten Bisulfitlösungen gaben bei der Messung keine übereinstimmenden Werte, auch ergab die p_H-Messung durchwegs kleinere Zahlen als die von KOLTHOFF[2]) und BAUMGARTEN[3]) erhaltenen. Wie aus vielen früheren Untersuchungen bekannt, hängen diese Unstimmigkeiten mit der leichten Oxydierbarkeit der Sulfitlaugen zusammen, falls geringe Mengen katalytisch wirksamer Metallionen zugegen sind. Unter Berücksichtigung dieser Umstände wurde schließlich eine Apparatur benutzt, mit deren Hilfe es möglich war, durch systematische Änderung der Konzentration von Natronlauge und gasförmigem Schwefeldioxyd Serienaufnahmen von Lösungen zu untersuchen, die wechselnde Mengen der beiden Komponenten enthielten. Es wurde von Natronlauge bestimmter Konzentration ausgegangen, die mit steigenden Mengen von Schwefeldioxyd unter völliger Ausschaltung der Luft versetzt wurden. Die längere Zeit in Anspruch nehmenden Versuche sind im Auszug in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Spalte 2 gibt die titrimetrisch bestimmte Gesamtmenge an SO_2, Spalte 3 die Konzentration an $NaHSO_3$ bzw. $NaOH$, Spalte 4 den

Kurve	Gesamtkonzentration an SO_2	Konzentration an $NaHSO_3$	Konzentration an SO_2	p_H
1	0·02024	0·00966	0·01058	2·9
2	0·01924	0·00966	0·00958	2·9—3·0
3	0·0474	0·04	0·0074	3·1
4	0·0125	0·0093	0·0032	3·2
5	0·0112	0·0093	0·0019	3·3
6	0·00999	0·0093	0·00096	3·5—3·6
7	0·00988	0·00966	0·00022	4·4—4·5
8	0·00908	0·0093		4·5
9	0·008598	0·00966		4·8—5·0
10	0·009348	0·00966		4·7—4·8
11	0·0219	0·0214	0·0005	4·3—4·4

[1]) Siehe die Literatur bei SCHAEFER, loc. cit. R. DIETZEL und S. GALANOS, Z. Elektrochem. **31** (1925) 466. ALBU und GOLDFINGER, loc. cit. [2]) J. M. KOLTHOFF, loc. cit. [3]) P. BAUMGARTEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 1637; **69** (1936) 229.

Überschuß an Schwefeldioxyd über die theoretisch verlangte Menge, in der letzten Spalte ist der gemessene p_H-Wert verzeichnet. Jeder dieser Lösungen entspricht eine Extinktionskurve[1]) (siehe Fig. 5). Die Kurven 1 bis 6 haben sämtlich ein dem Schwefeldioxyd zukommendes Maximum bei 275 mμ (bei den Kurven 1 bis 3 ließ sich aus experimentellen Gründen das Band nicht fassen). Die Kurve 7 entspricht ungefähr dem Natriumbisulfit, das damit eine sehr weitgehende Durchlässigkeit besitzt; auch verdünntere Lösungen ergaben in bezug auf die kontinuierliche Absorption das gleiche Resultat.

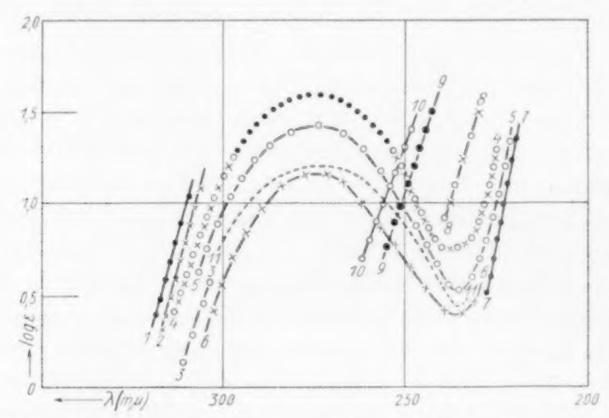


Fig. 5. Absorptionskurven des Systems $SO_2 + NaOH$ in H_2O (siehe Text).

Die Kurven 8 bis 10 entsprechen Lösungen, die neutrales Natriumsulfit enthalten. Die nach der Gleichung:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_3 = 2\,NaHSO_3$$

erhaltenen Bisulfitlösungen zeigen analoges Verhalten, wie Kurve 11 (Fig. 5) für eine Konzentration erkennen läßt. Zeitliche Änderungen der Spektren, wie sie früher gelegentlich beobachtet wurden[2]), konnten nicht festgestellt werden.

Die Untersuchung hat somit ergeben, daß das Bisulfition sehr viel geringere Absorption besitzt, als Lorenz und Samuel angeben, und daß das von diesen gefundene Band bei 255 mμ nicht existiert. In Übereinstimmung mit Albu und Goldfinger finden wir vielmehr bei Natriumbisulfit kontinuierliche Absorption, die unterhalb 230 mμ verläuft. Ein Vergleich der Kurven 7 und 10 ergibt ferner, daß HSO_3^- wesentlich schwächer absorbiert als SO_3^{2-} — ebenfalls in Überein-

[1]) Näheres siehe im Versuchsteil. [2]) Siehe z. B.: Schaefer, loc. cit.

stimmung mit den zuletzt genannten Autoren, nach deren Ansicht die kontinuierlichen Spektren des SO_3^{2-} - und HSO_3^--Ions Elektronenaffinitätsspektren im Sinne der Theorie von Franck und Haber[1]) darstellen.

4. Natriumsulfit Na_2SO_3.

Das ebenfalls kontinuierlich verlaufende Spektrum des SO_3-Ions ist gegenüber dem des HSO_3^--Ion um ungefähr 300 Å nach längeren Wellen verschoben. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit den Messungen von Lorenz und Samuel[2]), nach denen Natriumsulfit ein Maximum bei 300 mμ hat. Zur Messung gelangten Präparate von Merck und Kahlbaum, die nach der von Kolthoff angegebenen Vorschrift durch Umkristallisieren aus Wasser unter 33° und durch Waschen mit alkoholhaltigem Wasser gereinigt waren. Durch schnelles Messen sofort nach dem Füllen und Abschließen der Quarzküvetten wurde eine Luftoxydation vermieden; zur Untersuchung gelangten die Konzentrationen 0·5 und 0·005 mol.

5. Sulfonsäuren.

Nach unseren früheren Feststellungen sind die Ester der Schwefelsäure wie diese selbst sehr durchlässig. Etwas ähnliches war auch von den Sulfonsäuren $R \cdot SO_2 \cdot OH$ zu erwarten, die als letzte Oxydationsprodukte der Mercaptane chemisch äußerst gesättigte Verbindungen des (sechswertigen) Schwefels darstellen. Da die Methylsulfonsäure in der für optische Zwecke geforderten Reinheit nicht herstellbar war, haben wir das Natriumsalz der Äthylendisulfonsäure

$$HO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$$

untersucht. Wie Fig. 6 zeigt, ist das Salz um etwa 500 Å durchlässiger als das Sulfit. Eine weitere Stütze für die Tatsache, daß Stoffe mit ein oder mehreren SO_3H-Gruppen in direkter Bindung mit Alkylen weitgehend optisch durchlässig sind, bilden die Bisulfitverbindungen der Aldehyde und Ketone, von denen Formaldehyd-bisulfitnatrium genauer gemessen wurde. Nach neueren Untersuchungen[3]) handelt es sich bei diesen Verbindungen um die Natriumsalze von Oxysulfonsäuren mit der Gruppe $>C(OH) \cdot SO_3Na$,

[1]) J. Franck und F. Haber, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250 (III). F. Haber, Naturwiss. **19** (1931) 450. Siehe ferner die Literatur bei Albu und Goldfinger, loc. cit. [2]) L. Lorenz und R. Samuel, loc. cit. [3]) Siehe F. Raschig, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 859. F. Raschig und W. Prahl, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2025.

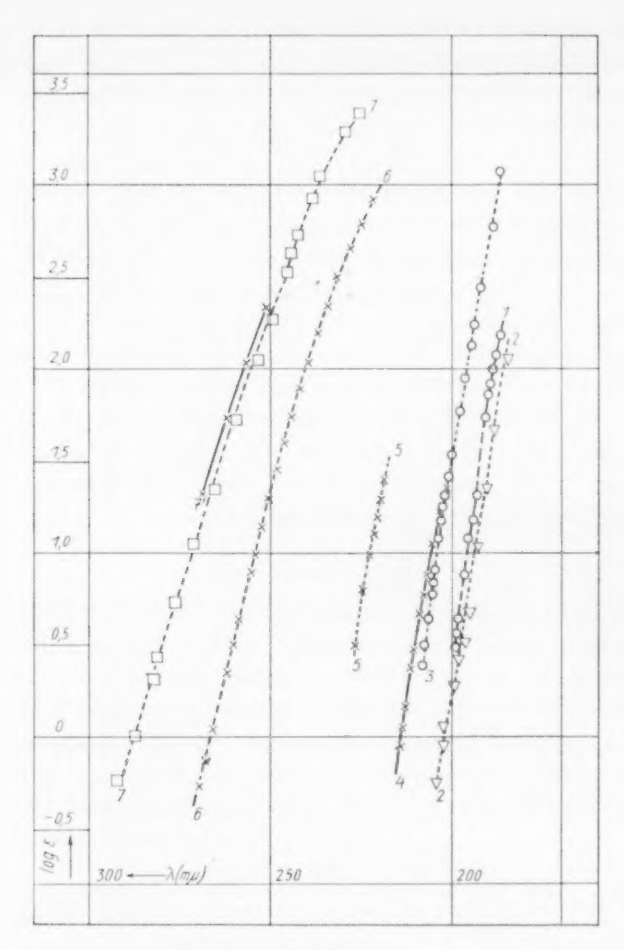


Fig. 6.

1 ○-○-○-○ Na_2SO_4.

2 ▽——▽—— $HO \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$ (Formaldehyd-natriumbisulfit).

3 ○······○······ $Na_2S_2O_6$.

4 ×——×—— $NaO_3S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$.

5 ×——×—— $NaHSO_3$.

6 ×---×--- Na_2SO_3.

7 □---□--- $Na_2S_2O_3$.

7' ×---×--- $H_2S_2O_3$ (sämtlich in H_2O).

(Näheres siehe Text.)

die in Wasser mehr oder weniger in die Carbonylverbindung und Sulfit gespalten sind: $C(OH)\cdot SO_3Na \rightleftarrows\ >CO + NaHSO_3$ und deren Zerfallskonstanten:

$$k = \frac{[>CO]\cdot[HSO_3Na]}{[>C(OH)\cdot SO_3Na]}$$

von Kerp[1]) gemessen sind.

Von Formaldehyd-natriumbisulfit wurde eine 1-mol. Lösung gemessen, die eine steil verlaufende jenseits von 210 mμ liegende Endabsorption zeigt (Fig. 6). Da der k-Wert dieser Verbindung sehr klein ist ($0{\cdot}13\cdot10^{-6}$) und überdies die Komponenten, nämlich 1. Formaldehyd in Wasser erst im kurzwelligen Ultraviolett absorbiert[2]) und 2. Natriumbisulfit nach dem früheren ebenfalls sehr durchlässig ist, ist der Schluß berechtigt, daß die gefundene Endabsorption dem Natriumsalz der Oxymethansulfosäure zuzuordnen ist. Die Absorption der Methansulfosäure kann danach jedenfalls nicht größer sein. Bei den Extinktionen log $\varepsilon = 0$ und 1·5 dürfte diese etwa zwischen 203 und 190 mμ liegen; vergleicht man damit die Absorption des Natriumsalzes der Äthylendisulfosäure, die als eine verdoppelte Methansulfosäure aufgefaßt werden kann, so erscheint die Absorption der Disulfosäure etwas zu weit nach Rot verschoben; ob das mit einem geringeren Reinheitsgrade des Präparates zusammenhängt, kann nicht näher entschieden werden.

Acetonbisulfitnatrium $(CH_3)_2C(OH)\cdot SO_3Na$ wurde in 2·0 und 0·1 mol. Lösung in Wasser untersucht; entsprechend seinem größeren k-Wert ($4{\cdot}3\cdot10^{-3}$) ist es merklich in Aceton und Bisulfit gespalten. Dementsprechend wurde auch eine ausgesprochene Bandenabsorption gefunden, in 2·0 mol. Lösung liegt das Maximum bei 2570 mμ (log $\varepsilon = 0{\cdot}42$) in 0·1 mol. Lösung bei 2670 mμ (log ε: 0·70). Die durch das freie Aceton hervorgerufene Absorption wird wahrscheinlich durch diejenige einer geringen Menge Schwefeldioxyd (entstanden durch Oxydation des Bisulfits) überlagert, womit wahrscheinlich auch die Verschiebung des Maximums in der 2·0 und 0·1 mol. Lösung zusammenhängt. Wegen dieser etwas unsicheren Verhältnisse sei von der Wiedergabe der Kurven abgesehen.

Von Verbindungen des sechswertigen Schwefels wurden noch zwei Repräsentanten der Sulfone $R_2 : SO_2$ untersucht:

---

[1]) W. Kerp, Arbeiten aus dem K. Gesundheitsamte **21** (1904) 180, 372.

[2]) V. Henri und S. A. Schou, Z. Physik **49** (1928) 825. A. Rieche und R. Meister, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1465.

Dimethylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ erwies sich als äußerst durchlässig: in 0·1 mol. wässeriger Lösung absorbierte es bis etwa 180 mμ nicht nachweisbar. Weitgehend durchlässig ist ferner:

Sulfonal $(CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$, das in 0·05 mol. Lösung in optisch reinem Methylalkohol erst von 220 mμ ab absorbierte.

Hier führt die Verkettung der SO_2-Gruppe mit zwei Alkylen unter Bildung einer typisch apolaren Verbindung somit nicht zur Selektivabsorption. Die Ansicht von LORENZ und SAMUEL, daß Selektivabsorption bei Stoffen mit S^{6+} als Zentralatom dann auftrete, wenn außer den beiden Doppelbindungen im SO_2 wenigstens eine der beiden Einfachbindungen zu unpolarer Bindung führt, kann deshalb nicht aufrecht erhalten werden; das geht schon aus unseren früheren Beobachtungen[1]) hervor, daß die Ester der Schwefelsäure äußerst wenig und kontinuierlich absorbieren, und wird durch die Beobachtungen an den Sulfonen weiter erhärtet.

6. Von Verbindungen mit zwei Schwefelatomen wurden Thiosulfat und Dithionat gemessen.

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, das in 1·0, 0·1 und 0·01 mol. Lösung untersucht wurde, besitzt wie Sulfit und Bisulfit ebenfalls nur kontinuierliche Absorption, die sich aber weiter ins langwellige Gebiet erstreckt. Die Kurve (Fig. 6) stimmt mit der von LORENZ und SAMUEL überein. Die Messung der freien Thioschwefelsäure ist wegen ihres leichten Zerfalls sehr schwierig. Es wurde so verfahren, daß in einem BALY-Gefäß sofort nach dem Ansäuern der Thiosulfatlösung das Spektrum aufgenommen wurde. Die Belichtungszeit mußte sehr kurz gehalten werden, da bereits nach etwa 20 Sekunden die Schwefelabscheidung eine Messung unmöglich machte. Nach dieser orientierenden Messung haben Salz und Säure ungefähr gleiches Spektrum (siehe Fig. 6). Für das Anion $S_2O_3^{2-}$ dürfte die Koordinationsformel (a)[2])

a) $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{S}:\ddot{S}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{array} \right]$ b) S=S(–OH)(–OH) mit O c) O, O = S(–SH)(–OH)

b) S, O doppelt an S gebunden; S–OH, S–OH
c) O, O doppelt an S gebunden; S–SH, S–OH

der zweckmäßigste Ausdruck darstellen, von den für die undissoziierte Säure vorgeschlagenen Formeln (b) und (c) kommt letzterer mit

1) Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 240. 2) Siehe HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 213.

freier *SH*-Gruppe mit Rücksicht auf die Tendenz der Säure zur Bildung von Schwermetallkomplexen (mit Metall-*S*-Bindung) größere Wahrscheinlichkeit zu.

Die Estersalze der Thioschwefelsäure enthalten zweifellos eine Alkyl—Schwefelbindung. Die Untersuchung des Natrium-äthylthiosulfats $C_2H_5S \cdot SO_2 \cdot ONa$ (BUNTEsches Salz) ergab auffallenderweise ein bei 240 mμ liegendes Band (zwischen log 1·4 und 1·66), an das sich kontinuierliche Endabsorption (zwischen 220 und etwa 190 mμ) anschloß. Da das Salz leicht in Äthyldisulfid und Natriumdithionat zerfällt und die völlige Reinheit unseres Präparates zweifelhaft war, ist auch die Selektivabsorption unsicher.

Natriumdithionat $Na_2S_2O_6$ ist nach unseren Messungen äußerst durchlässig (siehe Fig. 6). Diese Tatsache steht im Widerspruch zu Messungen von ALBU und GOLDFINGER[1]), die die langwellige Grenze in 0·5 mol. Lösung bei 6 mm Schichtdicke zu 260 mμ angaben. Das Spektrum des gegenüber Oxydationsmitteln sehr beständigen Dithionats, das keinerlei Bandandeutung aufweist, ist gegenüber dem des Sulfats nur um etwa 80 Å nach Rot verschoben.

Es ist wahrscheinlich, daß das Spektrum des Dithionats mit kontinuierlicher Absorption wie die Spektren der übrigen Salze (Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$ u. a.) Elektronenaffinitätsspektren darstellen[2]).

Eine Übersicht über die Lage der Spektren gibt Fig. 6; danach ist die Absorption des Salzes der Methylsulfonsäure (richtiger Oxymethylsulfonsäure) nicht wesentlich von der des Sulfats verschieden. Aus der Tatsache, daß Bisulfit beträchtlich stärker als das Salz der Sulfonsäure absorbiert (die Verschiebung beträgt etwa 270 Å), läßt sich mit einiger Reserve eine Aussage über die Konstitution des Bisulfits machen. Danach ist es sehr unwahrscheinlich, daß dieses sich von einer unsymmetrischen Form der schwefligen Säure (a) d. h. dem Anfangsgliede der Reihe der Sulfonsäuren

$$\text{a)}\ H \cdot \overset{\text{VI}}{SO_2} \cdot OH \qquad \text{b)}\ H \cdot \overset{\text{VI}}{SO_2} \cdot ONa \qquad \text{c)}\ \left[\begin{array}{c} \ddot{O} \\ H : \ddot{\underset{..}{S}} : \ddot{\underset{..}{O}} : \\ \underset{..}{O} \end{array} \right]^{-}$$

[1]) H. W. ALBU und P. GOLDFINGER, loc. cit. [2]) Das soll insbesondere beim Dithionat mit Rücksicht auf die Photolyse seiner Lösungen bei Belichtung mit kurzwelliger Strahlung untersucht werden.

ableite; in diesem Falle müßte das Salz (b) ähnlich schwach absorbieren wie Sulfonat. Die Koordinationsformel (c) dürfte dem Verhalten der Bisulfitsalze am besten gerecht werden.

An sorgfältig gereinigten Präparaten von Natriumsulfat hatten wir Gelegenheit, frühere Messungen[1]) zu kontrollieren. Die Resultate sind in Kurve 1 Fig. 6 wiedergegeben; sie stimmen mit den früheren genügend überein.

7. Zum Vergleich wurden noch einige Sauerstoffverbindungen des Selens und Tellurs in ihren verschiedenen Wertigkeitsstufen untersucht.

Selenige Säure und Selenite.

Scheinbar einfacher als bei Verbindungen des vierwertigen Schwefels liegen die optischen Verhältnisse bei entsprechenden Verbindungen des Selens. Selendioxyd in Wasser d. h. selenige Säure H_2SeO_3, die zunächst in 0·1 und 0·01 mol. Lösung untersucht wurde, besitzt nur eine steil verlaufende Endabsorption, die bis etwa 180 mμ verfolgt wurde (Fig. 8)[2]). Das gleiche gilt für eine methylalkoholische Lösung des Selendioxyds (0·1 mol.), in der methylselenige Säure $OS(OC_2H_5)OH$ enthalten ist (Fig. 7). In wässeriger Lösung ist in Konzentrationen von 0·01 und 0·1 mol. das Beersche Gesetz erfüllt. Der Unterschied in den ε-Werten, der bei höheren Konzentrationen, 2·0 und 1·0 mol. (Fig. 8), auftritt, ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß hier assoziierte Moleküle $(H_2SeO_3)_n$ auftreten. Irgendwelche Unterschiede im optischen Verhalten zwischen der selenigen Säure und der durch Ansäuern von Natriumselenit mit Schwefelsäure erhaltenen Lösung bestehen nach unseren Versuchen nicht.

Das durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge erhaltene Natriumselenit Na_2SeO_3 absorbiert noch wesentlich geringer als selenige Säure; die Messungen wurden bis etwa 180 mμ fortgesetzt, ohne daß ein Band gefunden wurde (Fig. 8). Lorenz und Samuel finden für Natriumselenit erst ab 250 mμ kontinuierliche Endabsorption; das von ihnen gefundene verwaschene Maximum zwischen 350 und 250 mμ ist wenig wahrscheinlich und vermutlich durch geringe Verunreinigungen verursacht.

[1]) Z. physik. Chem. (B) **15** (1931) 311. [2]) Das Umbiegen der Kurven (siehe besonders Kurve 1 und 2 Fig. 8, Kurve 2 Fig. 7) deutet nach unseren Erfahrungen noch nicht auf ein Maximum hin, sondern kann durch Photolyse und die Unsicherheiten der Messung in diesem Gebiete bedingt sein.

Die durch Halbneutralisation der selenigen Säure mit Alkalin entstehenden Biselenite, z. B. $NaHSeO_3$, absorbieren stärker als selenige Säure und die Selenite und wie diese ebenfalls kontinuierlich

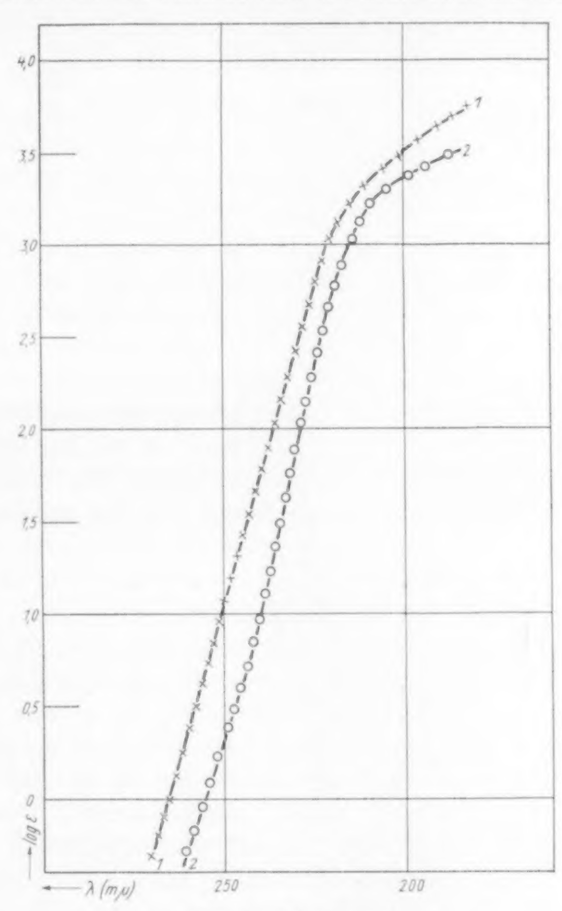


Fig. 7. Selendioxyd.
1 ×××× 0·1 mol. SeO_2 in $CH_3OH(CH_3O \cdot SeO \cdot OH)$.
2 ○○○ 0·1 mol. SeO_2 in $H_2O(SeO(OH)_2)$.

(siehe Fig. 8). Aus dem Gang einer größeren Reihe von Gefrierpunktsmessungen von Cornec[1]) und nach neueren Untersuchungen von Janickis und Gutmanaite[2]) geht hervor, daß Natriumbiselenit

[1]) E. Cornec, Ann. Chim. Physique **30** (1913) 127. [2]) J. Janickis und H. Gutmanaite, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 1.

vorwiegend nach dem Schema: $NaHSeO_3 = Na^+ + HSeO_3^-$ dissoziiert und die Bildung von Pyroselenition $Se_2O_5^{2-}$ unwahrscheinlich ist.

Damit ist bei den Verbindungen des Selendioxyds lediglich kontinuierliche Absorption gefunden. Der auffällige Unterschied in

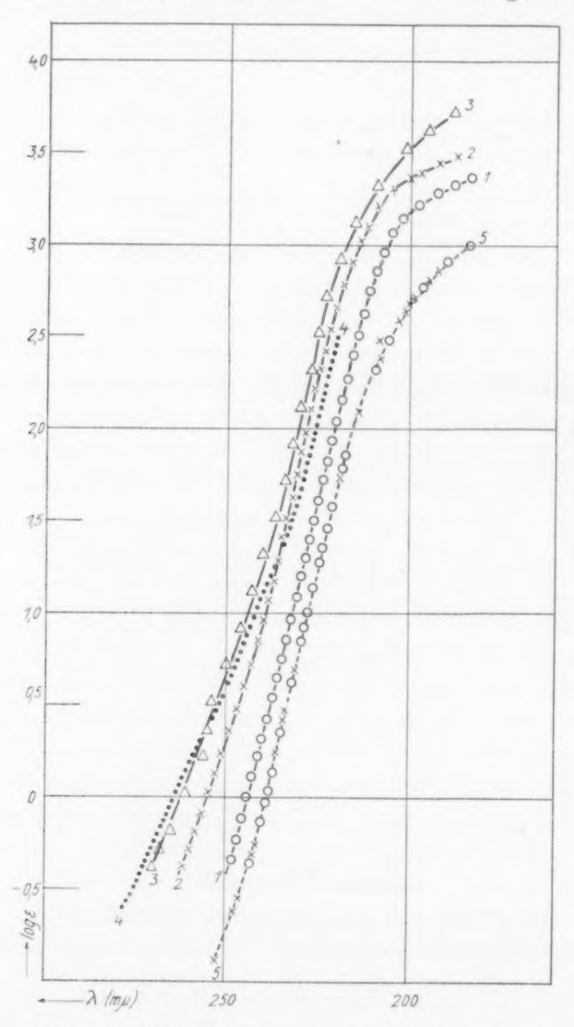


Fig. 8. Selenige Säure und Selensäure in Wasser.

1 ○○○○ 0·1 mol., 0·05 mol. Na_2SeO_3.
2 ×××××× 0·1 mol., 0·01 mol. H_2SeO_3.
3 △△△△ 0·1 mol. $NaHSeO_3$.
4 ●●●●●● 1·0 und 2·0 mol. H_2SeO_3.
5 ×××××× 0·279 und 0·383 mol. H_2SeO_4.
○○○○ 0·10 und 0·027 mol. Na_2SeO_4.

der Absorption des Schwefel- und Selendioxyds erklärt sich wohl dadurch, daß selenige Säure H_2SeO_3 im Gegensatz zur schwefligen Säure eine wesentlich geringere Zerfallstendenz (in $SeO_2 + H_2O$) hat; daß Selendioxyd im Dampf selektiv absorbiert, geht aus Messungen von EVANS[1]) hervor, nach denen zwischen 384 und 574 mμ Banden vorhanden sind.

Selensäure und Selenate. H_2SeO_4 und Na_2SeO_4 besitzen gleiche Absorption (siehe Fig. 8), was bei der großen Stärke der Säure verständlich ist. Gegenüber der Kurve der selenigen Säure ist die der Selensäure nach kürzeren Wellen verschoben.

Von Verbindungen des Tellurs wurde Tellursäure untersucht, die bekanntlich nicht der Normalform H_2XO_4 wie Schwefel- und Selensäure entspricht, sondern als äußerst wenig dissoziierte Verbindung eine Hydroxylform $Te(OH)_6$ darstellt und vielleicht als Pseudosäure reagiert. Tellursäure ist in wässeriger Lösung weitgehend durchlässig; ihr Absorptionsgebiet liegt für $\varepsilon = 1$ und $\varepsilon = 1000$ zwischen 250 und 210 mμ (siehe Fig. 9); ihre Kurve wurde bis 180 mμ verfolgt, ohne daß Selektivabsorption beobachtet wurde. Diese Messung stimmt mit der von JANDER[2]) überein, dessen Beobachtungen bis etwa 210 mμ reichen.

Wird die Tellursäure mit 2 Molen Natronlauge versetzt, so resultiert eine Lösung mit wesentlich geringerer Durchlässigkeit, wie auch schon JANDER festgestellt hat. Ob es berechtigt ist, aus der Tatsache der Verschiedenheit der Absorption von Säure und Salz den Schluß zu ziehen, daß in der Tellursäure eine Pseudosäure $Te(OH)_6$ vorliegt, die in der Lösung im Gleichgewicht steht mit der echten Säure $H_2TeO_4 \cdot 2\,H_2O$, von der sich die Ionen $[TeO_4\mathrm{aq}]^{2-}$ ableiten, müssen erst noch weitere Untersuchungen lehren. Es wurde versucht, durch sofortiges Messen einer aus Natriumtellurat und Schwefelsäure erhaltenen Tellursäurelösung ein der echten Säure entsprechendes Spektrum zu erhalten; dabei zeigte sich, daß die Lösung sofort wieder durchlässiger wurde und ihr Spektrum mit dem der Säure identisch war. Auch bei Gegenwart eines großen Überschusses an Hydroxylionen ändert sich die Absorption des Tellurats nicht wesentlich. Wie Messungen an zwei Lösungen von der Zusammensetzung: a) 0·01 mol. $Te(OH)_6$ + 1·67 mol. KOH, b) 0·01 mol. $Te(OH)_6$ + 0·417 mol. KOH zeigten, tritt zwar eine weitere geringe Verschiebung der Kurve nach

[1]) S. F. EVANS und MROSOWSKI, Nature **125** (1930) 528. [2]) G. JANDER, Kolloid-Beih. **41** (1935) 345.

Rot, aber keine durchgreifende Änderung auf (siehe Fig. 9). Wir betrachten diese Beobachtungen über Tellurate als orientierende, die weiter verfolgt werden sollen, besonders mit Rücksicht auf die Pseudosäurennatur der Tellurverbindung.

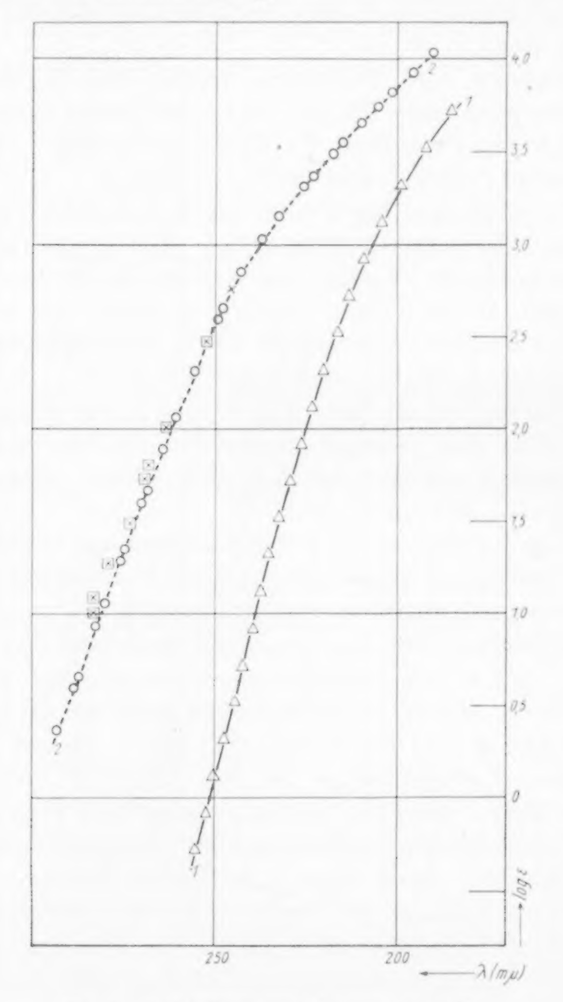


Fig. 9. Tellursäure und Tellurat in H_2O.

(*1*) △△△ 0·1 mol. Tellursäure.
(*2*) ○○○ 0·025 mol. *Na*-Tellurat ($Te(OH)_6 + 2\ NaOH$).
××× 0·01 mol. $H_6TeO_6 + 1{\cdot}67$ mol. *KOH*.
□□□ 0·01 mol. $H_6TeO_6 + 0{\cdot}417$ mol. *KOH*.

Es hat noch ein Interesse, die Absorption zusammengehöriger Ionen der Elemente der 6. Gruppe miteinander zu vergleichen. Es ist zu erwarten, daß die Absorption mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms zunehmen wird. In der Reihe der Ionen XO_4^{2-} die als völlig gesättigte Systeme die normalsten Verhältnisse aufweisen werden, finden wir folgende Grenzabsorptionen in Å:

log ε	SO_4^{2-}	SeO_4^{2-}	(TeO_4^{2-} aq.)
1·4	1940	2230	2740
20	1900	2155	2620

wobei zu berücksichtigen ist, daß die Zahlen für das Tellursäureion nicht direkt mit den anderen vergleichbar sind.

In der Reihe der einwertigen Ionen HXO_3^- ist:

log ε	HSO_3^-	$HSeO_3^-$
0·6	2270	2520
1·4	2190	2380

und schließlich in der Reihe der zweiwertigen Ionen XO_3^{2-}:

log ε	SO_3^{2-}	SeO_3^{2-}
1·4	2490	2280
2·0	2400	2210

Danach besteht im letzten Falle die Diskrepanz, daß das Selenition durchlässiger ist als das Sulfition; vielleicht läßt sich von hier aus durch eingehendere Untersuchung die häufig diskutierte Frage nach der Konstitution der Sulfitionen entscheiden.

8. Methodisches.

Für die Absorptionsmessungen stand ein großer Quarzspektrograph von Steinheil zur Verfügung. Als Lichtquelle diente der kondensierte Funke zwischen Eisen-Nickelelektroden. Im kurzwelligen Ultraviolett wurde ein Vakuumspektrograph von Leiss mit Silber-Wolframelektroden als Lichtquelle benutzt. Die Schichtdicken der Quarzgefäße variierten zwischen 10 cm und 9 μ. Zur Verwendung kamen Hauff-Extra-Rapid-Platten von 19° Scheiner. Die Molarextinktionen ε sind wie S. 368 angegeben, definiert; die Methodik ihrer Messung ist früher beschrieben[1]).

[1]) H. Ley und F. Volbert, Z. wiss. Photogr. **23** (1924) 41. Z. physik. Chem. **130** (1927) 308. H. Ley und B. Arends, Z. physik. Chem. (B) **6** (1929) 246; (B) **17** (1932) 177.

Für die absorptiometrische Untersuchung des Systems $(NaOH + SO_2)$ bei völligem Ausschluß von Luft diente folgende Apparatur. Die Darstellung des Sulfits geschah in einem ganz aus Quarz hergestellten Gefäß A, das zugleich als Absorptionsküvette diente (Fig. 10); es war mit einem Dreiweghahn H versehen und mittels des Kugelschliffs K und einer Glasfeder mit dem oberen Teil eines Quecksilber-Eudiometers mit Niveaurohr verbunden; das Eudiometer faßte 200 cm³ und war in 0·2 cm³ geteilt. Ein am unteren Ende desselben angebrachter Dreiweghahn gestattete, Stickstoff und Schwefeldioxyd in das Eudiometer einzulassen. Die vor dem Spalt des Spektroskops orientierte Küvette besaß vier eingeschmolzene Quarzplatten c und c' in der Entfernung von 10 und 5 cm. Die Messungen verliefen folgendermaßen: Das Absorptionsgefäß A wurde vollständig bis zum Dreiweghahn H mit Natronlauge bekannter Konzentration gefüllt und mittels des Kugelschliffs mit der Apparatur verbunden. Durch einen kräftigen Strom von sorgfältig gereinigtem und sauerstofffreiem Stickstoff wurde zunächst die Luft aus der Apparatur entfernt, dann durch Drehen des Hahns H Verbindung mit dem Absorptionsgefäß A hergestellt und ein bestimmtes Volumen Natronlauge aus A durch den Stickstoffstrom abgedrückt. Nach dem Schließen von H (Verbindung mit der Außenluft) wurde der Stickstoff durch Schwefeldioxyd verdrängt und, nachdem die Verbindung mit dem Absorptionsgefäß wiederhergestellt war, wurden steigende Mengen Dioxyd aus dem Eudiometer abgedrückt und durch Schütteln des Gefäßes A von der Natronlauge aufgenommen. Diese Lösungen wurden absorptionsphotometrisch gemessen und ihre p_H-Werte mit den Indikatoren Bromphenolblau und Bromkresolgrün, die sich als ziemlich beständig gegen Schwefeldioxyd erwiesen, bestimmt. Der SO_2-Gehalt jeder Lösung wurde nach der Messung titrimetrisch ermittelt.

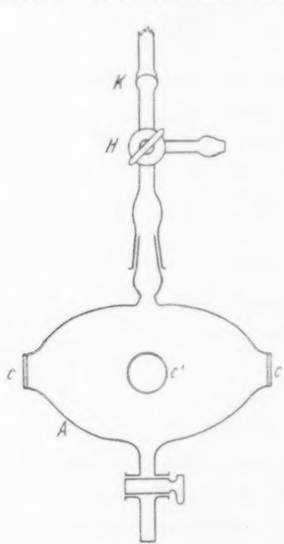


Fig. 10. Teil der Apparatur zur Untersuchung des Systems $(NaOH + SO_2)$ bei Luftausschluß.

Präparate. Äthylendisulfonsaures Natrium wurde nach der Angabe von KOHLER[1]) dargestellt.

Formaldehyd- und Acetonnatriumbisulfit wurden nach KERP[2]) gewonnen und wiederholt umkristallisiert.

Das BUNTEsche Salz erhielten wir nach der Vorschrift von OTTO und TRÖGER[3]).

Selendioxyd wurde nach NORTON[4]) durch Sublimation über Braunstein gereinigt.

Die Darstellung und Reinigung der Tellursäure geschah nach STAUDENMEIER[5]).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft haben wir für die Bereitstellung von Mitteln bestens zu danken.

[1]) KOHLER, Amer. chem. J. **19**, 732. [2]) W. KERP, loc. cit. [3]) R. OTTO und J. TRÖGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **26** (1893) 993. [4]) J. T. NORTON, Z. anorg. allg. Chem. **20** (1899) 221. [5]) L. STAUDENMEIER, Z. anorg. allg. Chem. **10** (1895) 190.

Münster, Chemisches Institut, Physikalisch-chemische Abteilung.

Magnetische Umwandlung und katalytische Aktivität. VI[1]).

Katalytische Versuche mit $MgO \cdot Fe_2O_3$ und verschiedenen Eisen- und Stahlsorten im Gebiet des Verlustes ihrer ferromagnetischen Eigenschaften.

Von

J. Arvid Hedvall und **A. Berg.**

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 38.)

Es wird gezeigt, daß auch bei der Anwendung dieser Präparate als Katalysatoren, einem synthetischen Magnesiumferrit, einem Roheisen und einem Spezialstahl (Cr, W), die katalytische Wirkung in bezug auf die Reaktionen: $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$, $CO + H_2 = C + H_2O$ und $CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$ im Zusammenhang mit dem Verlust ihres Ferromagnetismus verändert wird in Übereinstimmung mit vorher veröffentlichten Befunden bei anderen entsprechenden Systemen.

Benutzte Präparate.

$MgO \cdot Fe_2O_3$.

Die Herstellung geschah durch Fällen eines Gemisches aus äquivalenten Mengen $MgCl_2$- und $FeCl_3$-Lösungen mit verdünnter $NaOH$, sorgfältiges Waschen des Niederschlages und nachheriges Glühen bei 700° C. Die Zusammensetzung entsprach völlig der Spinellformel.

Die Bestimmung des Curie-Intervalls von diesem und den folgenden Präparaten wurde in Übereinstimmung mit der in früheren Veröffentlichungen beschriebenen Methode ausgeführt. Das verwendete $MgO \cdot Fe_2O_3$ beginnt bei 272° C seinen Ferromagnetismus allmählich zu verlieren.

Roheisen.

Analyse in Prozenten: $C = 4{\cdot}26$, $Si = 0{\cdot}98$, $P = 0{\cdot}023$, $S = 0{\cdot}029$, $Mn = 1{\cdot}61$.

Curie-Intervall: 710° bis 737° C. Bei der Bestimmung war das Pulver wie bei dem folgenden Präparat gegen Oxydation geschützt.

Spezialstahl.

Analyse in Prozenten: $C = 0{\cdot}43$, $Si = 1{\cdot}00$, $P = 0{\cdot}026$, $S = 0{\cdot}017$, $Mn = 0{\cdot}26$, $Cr = 1{\cdot}08$, $W = 1{\cdot}90$, $V = 0{\cdot}10$.

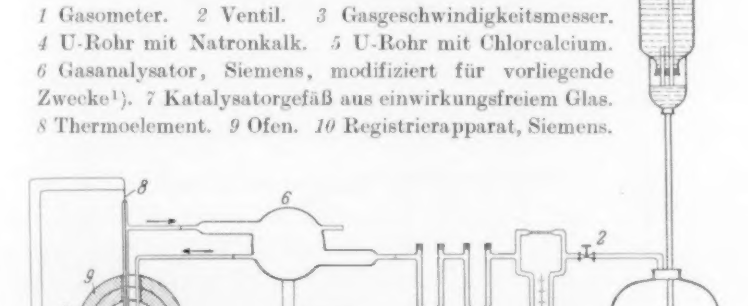
[1]) Vorhergehende Veröffentlichungen vgl.: Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 196; **29** (1935) 455; **30** (1935) 280; **41** (1938) 163.

CURIE-Intervall: 700° bis 740° C.

Die Katalysatorpräparate wurden entweder als feines Pulver ($MgO \cdot Fe_2O_3$, Roheisen) oder als Drehspäne (Spezialstahl) verwendet.

Apparate.

Die Versuchsausführung geht aus Fig. 1 hervor.



1 Gasometer. *2* Ventil. *3* Gasgeschwindigkeitsmesser. *4* U-Rohr mit Natronkalk. *5* U-Rohr mit Chlorcalcium. *6* Gasanalysator, Siemens, modifiziert für vorliegende Zwecke[1]). *7* Katalysatorgefäß aus einwirkungsfreiem Glas. *8* Thermoelement. *9* Ofen. *10* Registrierapparat, Siemens.

Fig. 1.

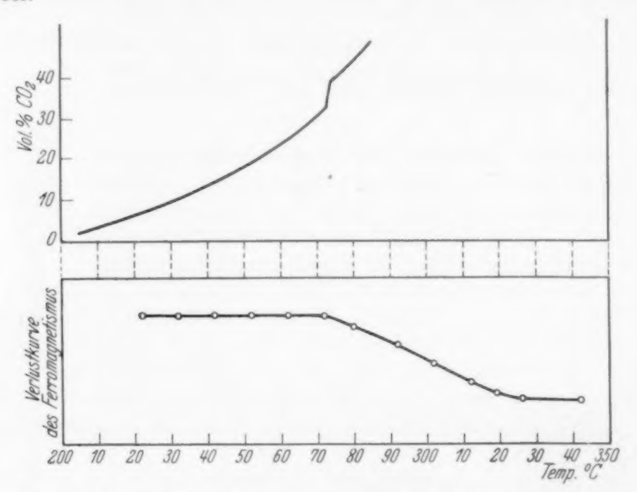
Versuche mit $MgO \cdot Fe_2O_3$.

Als Substratgas wurde ein Gemisch aus 2 Volumen CO und 1 Volumen O_2 verwendet. Reaktion: $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$. Das CO wurde aus $HCOOH$ hergestellt und vor dem Eintritt in den Gasometer gereinigt. Vor dem Gebrauch wurde das Gasgemisch im Gasometer 24 Stunden zum Homogenisieren gelassen.

Der Katalysator wurde vom Gasgemisch nicht angegriffen, was aber mit reinem CO der Fall war. Dasselbe Präparat kann daher bei aufeinanderfolgenden Versuchen gebraucht werden. Die Versuchsergebnisse gehen aus dem als Beispiel gewählten Diagramm (Fig. 2) hervor. Darin ist auch die Entmagnetisierungskurve eingezeichnet.

[1]) Sämtliche Rohrleitungen zwischen Katalysator und Analysator sind so eng wie möglich, um sofortiges Ansprechen des Analysators auf während der Katalyse geänderte Zusammensetzung des Gases zu erreichen.

Wie ersichtlich, fällt die diskontinuierliche Änderung der Katalysatorwirkung mit dem beginnenden Verlust des Ferromagnetismus völlig zusammen.



Temperaturanstieg: 1·6°/min. Gasgeschwindigkeit: 1·85 cm³/min.

Fig. 2. Verlauf der Reaktion $2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$ über $MgO \cdot Fe_2O_3$ im Gebiet des Verlustes des Ferromagnetismus.

Versuche mit Roheisen.

Nach der Feststellung, daß der Ammoniakzerfall wegen der Einwirkung des NH_3 auf Fe bei den in Frage kommenden Temperaturen zur Untersuchung nicht geeignet ist, wurde zu dem System $CO + H_2$ und der Bildung von CH_4 und H_2O nach $CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$ oder H_2O nach $CO + H_2 = C + H_2O$ übergegangen. Die Gase im Molverhältnis 1 : 3 wurden wie gewöhnlich sorgfältig gereinigt ($FeSO_4$, ammoniak. $AgNO_3$, alk. Na-Hydrosulfit, $NaOH$ und H_2SO_4) und nachher im Gasometer homogenisiert. Die Reaktionsgase wurden vor dem Eintritt in die Vergleichskammer des Gasanalysators mittels $CaCl_2$ vom H_2O befreit.

Zufolge der hohen Curie-Temperatur konnte die gewöhnliche Katalysatorkammer aus Glas nicht benutzt werden, sondern statt dessen die in Fig. 3 dargestellte Anordnung.

Dadurch, daß das innere Quarzrohr mit dem Thermoelement nahezu vollständig das äußere Quarzrohr ausfüllt, wird das Rohrvolumen, das die Reaktionsgase zu passieren haben, so gering, daß

der Analysator bei richtiger Versuchsausführung sofort auf Veränderungen der Gaszusammensetzung anspricht.

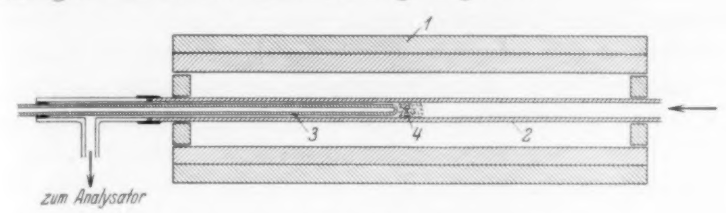
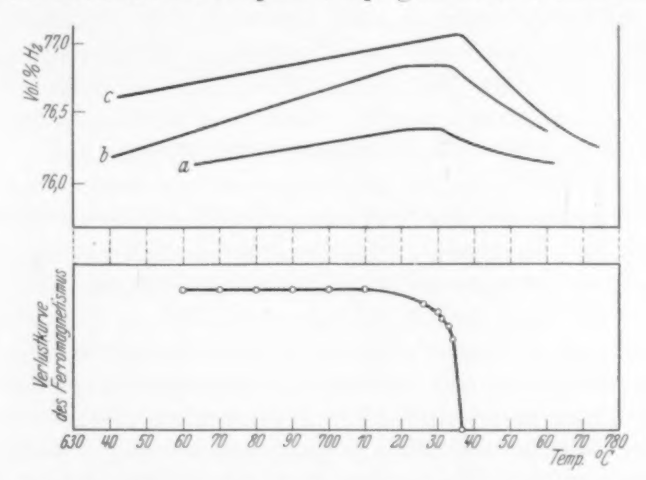


Fig. 3.

1 Ofen. *2* Äußeres Quarzrohr. *3* Inneres Quarzrohr mit Thermoelement. *4* Katalysator.

Bei den ersten Versuchen, als der Katalysator in den noch kalten Ofen eingeführt wurde, zeigten die Umsetzungskurven einen sehr unregelmäßigen Verlauf, ein Verhalten, das auf die Ausscheidung des bei der Reaktion $CO + H_2 = C + H_2O$ gebildeten C zurückzuführen



Temperaturanstieg in Versuch *a*, *b*, *c*: 0·8, 0·9, 1·5°/min bezw. Gasgeschwindigkeit in sämtlichen Versuchen: 3·17 cm³/min.

Fig. 4. Verlauf der Reaktionen im System $CO + 3H_2$ über Roheisen im Gebiet des Verlustes des Ferromagnetismus.

ist. Diese Störung verschwindet, wenn das Katalysatorpräparat in den auf 500° C erhitzten Ofen eingeführt wird. Erst dann beginnt der Versuch, indem die Geschwindigkeit des Substratgases und der Temperaturanstieg des Ofens in geeigneter Weise und äußerst genau

geregelt wird. Als Beispiel der Versuchsergebnisse dient das Diagramm (Fig. 4), das drei aufeinanderfolgende Katalyseversuche mit demselben Präparat darstellt.

Wie ersichtlich, steigt in sämtlichen Fällen der H_2-Gehalt des Reaktionsgases bis zu einer Temperatur zwischen 730° und 740° C, um dann steil abzunehmen. In den Versuchen *a* und *b* ist eine Richtungsänderung schon bei etwa 720° C deutlich. Beim Vergleich mit der Entmagnetisierungskurve sieht man auch, daß der steile Abfall gerade um diese Temperatur herum beginnt. Die Umbiegung der Umsatzkurven fällt in allen drei Fällen mit dem Intervall des stark abnehmenden Ferromagnetismus zusammen. Die Unterschiede zwischen dem Verlauf einerseits der *a*- und *b*- und andererseits der *c*-Kurven kann auf den größeren Temperaturanstieg im Falle *c* zurückgeführt werden.

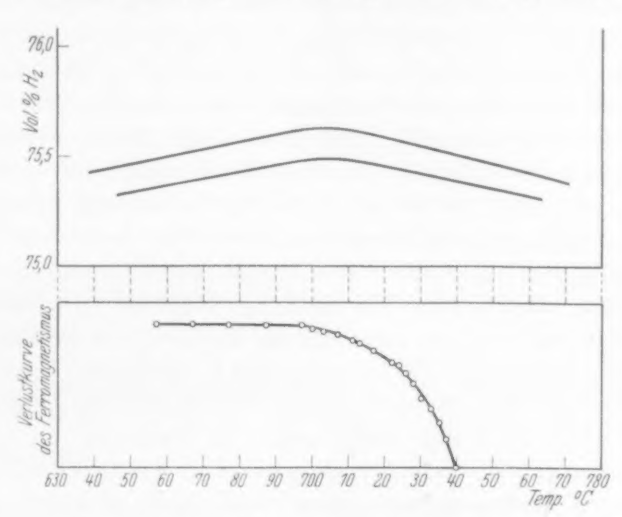
Wenn ein Präparat lange gebraucht wird, so treten aber auch andere Unterschiede auf, die in Verschiebungen der Knicktemperaturen der Umsetzungskurven bestehen. Diese beruhen auf der Aufnahme des ausgeschiedenen Kohlenstoffes vom Katalysator, der dadurch also chemisch verändert wird. Wenn Curie-Punkt-Bestimmungen mit einem solchen Präparat gemacht werden, so sieht man, daß eine entsprechende Verschiebung auch dieser Temperatur stattgefunden hat.

Das schroffe Umbiegen der Ausbeutekurven beim Curie-Punkt, d. h. die Veränderung des Reaktionsverlaufes dahin, daß der relative H_2-Gehalt der Reaktionsgase von Vermehrung zu Verminderung umschlägt, kann folgendermaßen erklärt werden. Unter dem Curie-Punkt findet hauptsächlich die Reaktion: $CO + H_2 = C + H_2O$ statt, die in Anbetracht dessen, daß das Substratgas anfänglich die Zusammensetzung $CO : H_2 = 1 : 3$ besitzt und daß das gebildete H_2O vor dem Einlaß in den Analysator wegabsorbiert wird, den prozentualen H_2-Gehalt im Reaktionsgas erhöhen muß; oberhalb der Curie-Temperatur wieder verläuft die Umsetzung hauptsächlich nach: $CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O$, die unter denselben Voraussetzungen eine beträchtliche Abnahme des H_2-Prozentes bedeutet. Diese Erklärung stimmt auch mit den analytischen Befunden überein, indem wohl über, nicht aber unter dem Curie-Punkt CH_4 im Reaktionsgas nachgewiesen wurde. Wir haben also hier noch ein Beispiel eines selektiven Unterschiedes zwischen dem magnetischen und dem unmagnetischen Zustand des Katalysators[1]).

[1]) J. A. Hedvall und R. Hedin, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 280, 282.

Versuche mit Spezialstahl.

Substratgas: $CO + 3\,H_2$. Vor und nach der Katalyse wurden die Gasgemische wie vorher beschrieben behandelt. Auch sonst wurde wie beim Roheisen verfahren. Die Ergebnisse gehen aus dem als Beispiel gewählten Diagramm (Fig. 5) hervor. Die zwei Kurven entsprechen Versuchen mit ungleichen Mengen des Katalysatorpräparates.



Temperaturanstieg: 1·3°/min. Gasgeschwindigkeit: 3·45 cm³/min.

Fig. 5. Verlauf der Reaktionen im System $CO + 3\,H_2$ über einem Spezialstahl im Gebiet des Verlustes des Ferromagnetismus.

Auch hier sieht man, daß die Richtungsänderungen der Kurven mit dem beginnenden steilen Abfall der Entmagnetisierungskurven zusammenfallen. Auch sonst scheinen die Verhältnisse wie bei den Roheisenversuchen zu liegen. Die Kurvenknicke sind nicht sehr scharf, sondern tragen den Charakter einer Krümmung. Dies stellt noch ein Beispiel von der bei diesen Arbeiten öfters beobachteten weitgehenden Korrespondenz dar, auch in bezug auf die Form, zwischen Umsatz- und Entmagnetisierungskurven.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Schon in früheren Veröffentlichungen haben wir das Problem, wie man diesen Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und magnetischem Zustand verstehen soll, besprochen. Bei diesen, sowie

bei den vorher benutzten Katalysatorpräparaten ist das Auftreten von wirklichen kristallographischen Umwandlungen beim Übergang zwischen den beiden Zuständen ausgeschlossen[1]), und an chemische Umwandlungseffekte im eigentlichen Sinne[2]) braucht man also nicht zu denken. Nach aller Erfahrung treten solche unstetigen Veränderungen der Aktivität wie die hier beschriebenen auch nicht durch die thermische Ausdehnung der Gitter auf. Die katalytische Wirkung ist natürlich auch von solcher Gitteränderung abhängig, aber sowohl über als auch unter dem CURIE-Punkt ist der Kurvenverlauf knicklos. Nun ist es allerdings bei ferromagnetischen Stoffen bekannt, daß die thermische Ausdehnung gerade beim CURIE-Punkt diskontinuierlich geändert wird. Dies ist auch für Eisen und seine Legierungen der Fall, wie SCHMIDT, ESSER, MÜLLER und KÖSTER nachgewiesen und röntgenographisch untersucht haben[3]). Sie haben auch in Übereinstimmung mit WESTGREN und LINDH festgestellt, daß kein Phasenwechsel die magnetische Umwandlung begleitet. In Anbetracht dessen, daß die Gitterausdehnung an sich, wie gesagt, in der Regel keine knickartige Veränderung des Verlaufes der Umsatzkurve hervorruft und daß die sprunghafte Änderung beim CURIE-Punkt nicht groß ist, kann man darin nicht die Erklärung der bei sämtlichen bisher untersuchten ferromagnetischen Katalysatorpräparaten auftretenden Effekte suchen. Man könnte aber vielleicht an solche Unterschiede der Blockstruktur zwischen den beiden Zuständen denken, die man in verschiedener Weise immer angenommen hat und welche ihren Ausdruck z. B. in dem BARKHAUSEN-Effekt finden. Da wir heute wissen, daß der Ferromagnetismus keine reine Atomeigenschaft ist, sondern erst durch bestimmte räumliche Anordnung von geeigneten Atomarten zustande kommt, ist eine Veränderung solcher Sekundär- oder Blockstruktur beim CURIE-Punkt auch verständlich und theoretisch zu erwarten. In diesem Zusammenhang sollen auch die interessanten Versuche von BEISCHER und WINKEL[4]) erwähnt werden. Sie konnten experimentell feststellen, daß die Aggregation von *Ni*- und *Fe*-Aerosolen auf den beiden Seiten der CURIE-Temperaturen ganz verschieden verläuft. Bei

---

[1]) A. LINDH und A. WESTGREN, Z. physik. Chem. **18** (1921) 181. [2]) Vgl. J. A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. Leipzig 1938. S. 127 bis 142. [3]) W. SCHMIDT und W. KÖSTER, Erg. techn. Röntgenk. **3** (1933) 194. Arch. Eisenhüttenwes. **8** (1934) 25. H. ESSER und G. MÜLLER, Mitt. Inst. Eisenk., Ber. Nr. 239. [4]) D. BEISCHER und A. WINKEL, Naturwiss. **25** (1937) 420.

solcher Veränderung kann natürlich eine Änderung auch der aktiven Stellen der Oberfläche auftreten, obwohl dadurch keine wirksamen Phasengrenzen geschaffen werden. In neuester Zeit hat DEHLINGER[1]) eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die auch für das vorliegende Problem ein Interesse besitzen. Das Wechselspiel zwischen den Gitterpartikeln und damit die Energiefaktoren sind auf beiden Seiten des CURIE-Punktes sehr verschieden. Es ist aber schwer zu entscheiden, ob man den magnetokatalytischen Effekt direkt durch eine entsprechende Änderung der Oberflächenkräfte oder indirekt durch die genannte Struktur- oder richtiger Texturänderung, die als Folge der beim Verlust des Ferromagnetismus auftretenden Änderungen der inneren Energieverhältnisse auftritt, erklären soll. Geplante Versuche unter Anwendung von magnetostriktions- oder ausdehnungslosen Katalysatoren ebenso wie die Untersuchung von ferromagnetischen Ferriten in ihren CURIE-Intervallen nach der HAHNschen Emaniermethode werden vielleicht zur Beantwortung dieser Frage beitragen.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung standen uns Mittel von dem Nobel-Fond für Chemie der Kgl. Akademie der Wissenschaften zur Verfügung.

[1]) Vgl. z. B.: U. DEHLINGER, Z. Metallkde 28 (1936) 116.

Göteborg, Technische Hochschule, Chemisches Laboratorium III.
September 1938.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 38. 1200.